

Série A. N° 1082

N° d'Ordre 1926

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir le Grade de Docteur-es-Sciences physiques

PAR

CLÉMENT DUVAL

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES COBALTAMMINES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Janvier 1927, devant la commission d'Examen

MM. G. URBAIN. *Président*

JEAN PERRIN	} <i>Examineurs</i>
AUGER	

Librairie Scientifique
ALBERT BLANCHARD
3 et 3 bis, Place de la Sorbonne
PARIS

1927

Série A. N° 1082

N° d'Ordre 1926

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir le Grade de Docteur-es-Sciences physiques

PAR

CLÉMENT DUVAL

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES COBALTAMMINES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Janvier 1927, devant la commission d'Examen

MM. G. URBAIN. *Président*

JEAN PERRIN

AUGER

} *Examineurs*

Librairie Scientifique

ALBERT BLANCHARD

3 et 3 bis, Place de la Sorbonne
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAIRAIN *Professeur* Physique du globe.

Doyens honoraires... P. APPELL.
M. MOLLIARD,

*Professeurs
honoraires*

P. PUISEUX
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER
H. LEBESGUE
A. FERNBACH
A. LEDUC



Professeurs

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG Géologie.
Gabriel BERTRAND .. Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale
E. VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY ... Physique.
Charles PÉREZ ... Zoologie.
Léon BERTRAND .. Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD .. Botanique.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT .. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
L. LUTAUD Géographie physique.
A. MAILHE Etude des Combustibles.
N. Physique théorique et physique céleste.

E. HÉROUARD Zoologie.
E. PÉCHARD Chimie (Enseignement P.C.N.)
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM .. Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
R. DONGIER Physique du globe.
A. UENJOY Calcul différentiel et calcul intégral.
H. BÉNARD Physique (P. C. N.).

Secrétaire Daniel TOMBECK

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN

Membre de l'Institut

Témoignage de ma vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES COBALTIAMMINES

INTRODUCTION

Dans cette étude, plusieurs séries de Werner ont été préparées à partir des sels binaires de cobalt vendus dans le commerce. Une vingtaine de nitrites simples ou complexes, peu connus, ont été étudiés. Les difficultés de dosage survenues au cours de leur préparation ont été levées à l'aide des méthodes de conductibilité. Celles-ci permettent de suivre les fractionnements pendant les purifications. L'ammoniac dissimulé peut se doser sous forme d'azote en oxydant le complexe par un hyprobromite. Tout aussi simple est la méthode volumétrique, avec l'anhydride iodique qui se ramène à un dosage d'iode.

Dans la première partie de ce travail, divers nitrites simples et complexes sont préparés et étudiés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des dérivés iodés, au cours de laquelle une nouvelle série, celle des diiodo-tétrammies est présentée.

Enfin, dans le dernier tiers, sont réunies les diverses méthodes analytiques utilisées.

Ces expériences ont été exécutées au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne.

J'ai l'agréable devoir de remercier Monsieur le Professeur Georges URBAIN pour tous les bons conseils qu'il m'a prodigués.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Préparation générale des Nitrites

Quand on parcourt la littérature chimique relative aux cobaltiammines, on s'aperçoit que les nitrites complexes sont peu étudiés. Ils font même défaut dans un grand nombre de séries. Les nitrites simples, eux-mêmes, ne sont bien connus que pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. Ceux des autres éléments ont une existence douteuse, et, c'est généralement à l'état de sels doubles qu'on les a décrits.

L'acide nitreux est faible. Il est à prévoir que ses sels seront hydrolysés facilement, circonstance rendant difficile leur préparation par la voie humide.

Voici une méthode assez générale de préparation (1), qui conduit à une vingtaine de nitrites dont quelques-uns sont entièrement nouveaux. Ce procédé a permis de retrouver quelques nitrites simples, plus difficilement, toutefois :

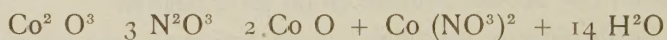
L'acétate correspondant au nitrite que l'on désire préparer est traité, à froid, au sein d'un solvant convenable par le nitrite de sodium et l'acétate d'ammonium. Nous avons

(1) Cl. DUVAL. Comptes rendus, 182, 1156, 1926.

employé des milieux très divers pour produire la réaction : l'alcool, l'acétone, l'ammoniaque. En général, la liqueur était soumise à un brassage énergique à l'aide d'un courant d'air comprimé, jusqu'à ce que le nitrite cherché, en général, peu soluble, précipite.

Nitrite cobalteux $(\text{NO}^2)^2 \text{Co}$. — Jusqu'ici aucun nitrite simple n'avait été isolé, tant pour l'ion cobalteux que pour l'ion cobaltique. Il existe des cobaltinitrites bien connus en analyse. Lang et Hampe (1) en ajoutant du nitrite de baryum à une solution de sulfate de cobalt ont obtenu, après élimination du sulfate de baryum, une liqueur brune cristallisant difficilement et laissant un résidu de constitution inconnue. Il en fut de même à la suite des expériences de Anszug et Rammelsberg (2).

Rosenheim et Koppel (3) ont fait passer un courant d'anhydride azoteux dans de l'eau contenant en suspension du carbonate de cobalt. De petits cristaux noirâtres ont été obtenus par évaporation spontanée; ils répondent à la formule :



Ce procédé suivant conduit au nitrite cobalteux (4) :

20 g. d'acétate de cobalt, 100 g. d'acétate d'ammonium et 100 g. de nitrite de sodium sont dissous dans 250 cm³ d'ammoniaque à 20 %. La liqueur violette, filtrée pour enlever toute impureté est soumise à un courant d'air très lent pendant quatre heures. Au bout de ce temps, toute odeur

(1) LANG et HAMPE. *J. prakt. Chem.*, 86, 299, 1862. — *An. Liebig*, 125, 334, 1863.

(2) ANSZUG et RAMMELSBURG. *Pog. Annal.*, 118, 282, 1863.

(3) ROSENHEIM et KOPPEL. *Zeits für anorg. Chem.*, 17, 35, 1898.

(4) Une combinaison double de nitrite de cobalt et de pyridine a été isolée récemment.

d'ammoniac a disparu, la liqueur est devenue brune, et au fond du vase un précipité jaune d'or s'est formé. Si on opère avec d'autres proportions, ou si le courant d'air n'est pas bien réglé, la précipitation commence au bout d'un quart d'heure, et on n'observe pas trace de nitrite cobalteux, mais les nitrites de nitropentammine et de *trans* dinitrotétrammine. Si donc, au bout d'un quart d'heure un précipité jaune apparaît on arrête le courant d'air, on filtre et on recommence avec une vitesse plus modérée. Il faut avoir soin de prendre le nitrite de sodium et non celui de potassium qui, dans un tel milieu, produirait immédiatement un précipité de cobaltinitrite de potassium.

Le nitrite de cobalt obtenu est lavé sur filtre de Büchner avec une solution concentrée de nitrite de sodium, puis avec l'alcool et l'éther.

C'est une poudre jaune microcristalline, peu soluble dans l'eau (1 partie dans 210 parties à 11°). Il est anhydre, ce qui justifie peut-être sa couleur jaune, car tous les sels cristallisés cobalteux sont roses. Sa solution rose ne régénère pas le nitrite par évaporation mais des cristaux brun-foncé qui paraissent avoir la même composition que ceux de Rosenheim et Koppel. Le nitrite cobalteux est décomposé à 108°, avec léger crépitement, dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'oxyde cobalteux CoO , souillé d'oxyde salin. Il est stable à l'air pendant plusieurs jours.

L'acide sulfurique étendu ou concentré attaque rapidement le nitrite en dégageant des vapeurs rutilantes et donnant une solution rose de sulfate de cobalt.

0 g. 0692 de nitrite donnent, de la sorte, 0 g. 0717 de sulfate $\text{SO}_4 \text{Co}$ pesé anhydre (Théorie 71 mg.). Cette opération revient à doser le Cobalt.

Le résultat a en outre été contrôlé par électrolyse; l'acide nitreux, en raison de la couleur du sel, ne peut être évalué par le permanganate. Il convient d'opérer au nitromètre, c'est-à-dire d'évaluer l'acide nitreux sous forme d'acide azotique.

	Trouvé	Calculé pour Co (NO ²) ²
Co	38,92 — 39,02	39,07
2 NO ²	58,2	60,93

Le nitrite cobalteux solide, traité par l'eau oxygénée à 80 volumes, donne une coloration bleue qui est due au nitrite cobaltique. Cette coloration est instable. Elle ne dure guère qu'une demi-heure. Elle vire alors au rose. Il s'est formé du nitrate cobalteux. Si l'on additionne la solution bleue ci-dessus d'une petite quantité de nitrite de potassium, il se forme immédiatement le cobaltinitrite bien connu.

D'après cette expérience, il est possible de faire l'hypothèse exprimée par l'équation :



Dans une seconde épreuve, le nitrite cobalteux fut traité directement par le nitrite de potassium, ce qui donna le cobaltinitrite de potassium en quelques minutes, en présence de 1 cm³ d'acide acétique (qui libère l'acide nitreux de son sel de potassium). Après la réaction, les eaux-mères sont chargées d'acétate de potassium. Ces expériences et la réaction précédente permettent d'expliquer ainsi la formation du *cobaltinitrite* :



Le nitrite de nickel. (NO²)² Ni. — D'après Lang (1), le

(1) LANG. *J. prakt Chem.*, 86, 299, 1862.

nitrite cristallisé jaune rougeâtre, s'obtient par double décomposition entre le sulfate de nickel et le nitrite de baryum. Hampe (1) arrive par le même procédé à un nitrite basique vert.

D'autre part, Lang (2) obtient dans la préparation ci-dessus des cristaux rouges se dissolvant dans l'eau avec une teinte verte.

Erdmann (3) part de l'acétate de nickel et du nitrite d'ammonium. L'alcool absolu précipite le nitrite ammoniacal ayant pour formule $(\text{NO}^2)^2 \text{Ni}_4\text{NH}^3$.

Plus récemment, Soret et Robineau (4) obtinrent ce même complexe en abandonnant à l'air un mélange de sulfate de nickel, d'ammoniaque et de nitrite de sodium. Dans tous ces travaux ne figurent pas l'isolement net de nitrite de nickel et son analyse.

Nous avons repris ces expériences et étudié les conditions de formation du nitrite simple de nickel.

20 g. d'acétate de nickel sont dissous dans le moins d'eau possible avec 100 g. d'acétate d'ammonium et 80 g. de nitrite de sodium. Au bout d'une heure d'agitation par un courant d'air, un sel rose précipite. Il a la même teinte que le complexe obtenu avec la diméthylglyoxime. Il est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque en donnant une solution bleue due à un complexe que nous avons pu isoler, mais dont nous ignorons encore la constitution. Le sel rose est le sel ammoniacal déjà connu et répondant à la formule $(\text{NO}^2)^2 \text{Ni}_4\text{NH}^3$.

(1) HAMPE. *Annales de Liebig*, 125, 344, 1863.

(2) LANG. *K. Sev. Vet. Skad. Handl.*, 1860.

(3) ERDMANN. *J. prakt Chem.*, 97, 395, 1866.

(4) SORET et ROBINEAU. *Bull. Soc. Chim.* [3], 2, 138, 1889.

Il est instable : exposé à l'air pendant quelques mois, ou bien soumis à la température de 36° , ou encore, placé sous la cloche à vide, il perd de l'ammoniac pendant que la coloration passe du rose au vert. Le fait se produit instantanément au sein de l'eau, mais paraît plus complexe. Par évaporation de la solution obtenue on ne retrouve plus, en effet, le nitrite simple, mais, vraisemblablement le nitrite basique de Hampe.

Le sel vert obtenu par perte spontanée d'ammoniac a été soumis à l'analyse. Le nickel y a été dosé par électrolyse pendant que l'acide nitreux était déterminé à l'aide de l'urée (réaction de Millon) dans l'appareil de la figure 11.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Ni}(\text{NO}^2)^2$
Ni	38,87	39,00
2NO^2	59,64	61,00

Le nitrite de nickel se décompose brusquement lorsqu'on le chauffe à 42° . Il se décompose lentement dans l'air humide avec production d'oxyde Ni^2O^3 . Cependant, on peut le conserver pendant plusieurs années dans un flacon bien bouché.

Dans la méthode d'obtention du nitrite cobalteux, si l'on remplace l'acétate de cobalt par l'acétate de fer, on arrive à un produit brun-rouille, stable seulement pendant quelques heures. Le fer seul a pu être dosé dans ce produit. Le résultat semble s'accorder avec la formule $(\text{NO}^2)^3 \text{Fe}$. Aucun résultat n'a été obtenu avec l'acétate chromeux.

Le nitrite de cuivre $(\text{NO}^2)^2 \text{Cu}$. — Ce sel a déjà été préparé par diverses méthodes.

Berzélius semble être le premier chimiste l'ayant obtenu en solution aqueuse, et, alors vraisemblablement hydrolysé, en traitant le sulfate de cuivre par le nitrite de plomb.

Hampe (1) a soutenu que le nitrite cherché ne pouvait exister en solution.

Les doubles décompositions usuelles ($\text{SO}^4 \text{Cu} + \text{Ba}(\text{NO}^2)^2 - \text{Cl}^2 \text{Cu} + \text{Ag NO}^2$) ont été faites par Fischer (2), puis Ray (3) : Péligot a obtenu le nitrite de cuivre en dissolvant sous l'action de la chaleur le nitrite ammoniacal $\text{Cu}(\text{NO}^2)^2 \cdot 2\text{NH}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ qu'il a découvert (4). D'autre part, Ray (5) a mis le nitrite de cuivre en évidence au cours de la réaction classique de la gravure à l'eau forte. Enfin, Hosva (6) indique comme méthode d'obtention le traitement en milieu ammoniacal du nitrite de cuivre par le chlorure d'ammonium. Signalons encore diverses études par Jørgensen, Przibylla (7) et Divers (8).

Voici comment nous avons opéré. Une solution saturée renfermant 20 g. d'acétate de cuivre, 40 g. de nitrite de sodium est agitée pendant une demi-heure. De l'acétate d'ammonium solide est ajouté de temps à autre jusqu'à concurrence de 35 g. L'alcool achève de précipiter le nitrite de cuivre qui est alors essoré à la trompe et lavé avec l'éther. C'est bien le corps décrit dans les mémoires ci-dessus. Nous y avons dosé le cuivre par électrolyse : $\text{Cu} \% : 40,81$.

Théorie pour $\text{Cu}(\text{NO}^2)^2$. $\text{Cu} \% 40,9$.

Le nitrite de cuivre est instable. Au bout de quelques jours, il se décompose même à l'abri de l'air.

(1) HAMPE. *Annales de Poggendorf*, 125, 345.

(2) FISCHER. *An. Poggendorf*, 74, 115, 1848.

(3) RAY. *Journ. Chem. Soc.*, 91, 1405, 1908 et *Proc. Chem. Soc.*, 23, 117, 1907.

(4) PÉLIGOT. *Comptes rendus*, 53, 299, 1861.

(5) RAY. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 23, 1185, 1904.

(6) HOSVA. *Berichte*, 32, 2697, 1899.

(7) PRZIBYLLA. *Zeits. Anorg. Chem.*, 15, 429, 1897.

(8) DIVERS. *Proc. Chem. Society*, 23, 269, 1907.

Nitrite manganoux $\text{Mn}(\text{NO}^2)^2$. — Le nitrite de manganèse dont l'existence a été mise en doute par Lang (1), a été découvert par Mitscherlich en faisant passer un courant de protoxyde d'azote dans une suspension aqueuse de bioxyde de manganèse. Nous n'avons pu le reproduire par ce procédé. Scagliarini (2) a isolé le nitrite en combinaison avec l'hexaméthylène-tétramine. Il s'est servi de l'acétate manganoux comme point de départ.

10 g. d'acétate de manganèse sont dissous dans une solution hydroalcoolique renfermant déjà 20 g. d'acétate d'ammonium et 15 g. de nitrite de potassium. Un courant d'air agite la solution dans laquelle on ajoute de temps à autre un peu d'alcool. Lorsque le précipité ne semble plus se former, on l'essore rapidement à la trompe et on le lave à l'éther.

Le nitrite de manganèse est une poudre brune, stable pendant huit jours. Le manganèse y a été dosé sous forme de sulfate, et l'acide nitreux par réaction sur l'urée.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Mn}(\text{NO}^2)^2$
Mn	37,38	37,41
2NO^2	60,87	62,49

Nitrites de zinc et de cadmium. — Par un procédé tout à fait analogue au précédent, et en employant les mêmes proportions, ces deux nitrites ont été obtenus avec facilité. Le premier avait été déjà décrit par Lang (3) et Hampe (4) à l'aide des décompositions classiques : nitrite de baryum +

(1) LANG. *Annales Poggendorf*, 118, 290, 1863.

(2) SCAGLIARINI. *Comptes rendus. Acc. Lincei* [5], 21, 88, 1912.

(3) LANG. *An. Poggendorf*, 118, 282, 1863.

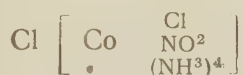
(4) HAMPE. *An. Liebig*, 125, 334, 1863.

sulfate de zinc ou nitrite d'argent + chlorure de zinc. Le nitrite de zinc est beaucoup plus stable que les précédents. Il donne de très petits cristaux associés avec trois molécules d'eau.

Le nitrite de cadmium était bien connu également. Il fut isolé par Lang (1) par doubles décompositions. Morin (2) a obtenu un nitrite double en plongeant une baguette de cadmium dans une solution d'azotate d'ammonium.

INEXISTENCE DU NITRITE DE DICHLOROTÉTAMMINE

Werner et Klein (3) pensent avoir obtenu ce nitrite qu'ils formulent $\text{NO}^2 \left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ (\text{NH}^3)^4 \end{array} \right] + 1 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ par double décomposition entre le sulfate acide de la série et le nitrite de potassium. L'expérience a été répétée, mais aucune trace de nitrite n'est apparue. La forme stable est le chlorure de chloronitrotétramine.



Werner dit que la moitié du chlore précipite à chaud, mais elle précipite aussi à froid.

Un essai de préparation du nitrite cherché a été effectué à l'aide de l'acétate (qui n'était pas isolé). Celui-ci se forme aisément en traitant le carbonate de la série par l'acide acétique. L'acétate obtenu a été traité, suivant la méthode générale par le nitrite de sodium et l'acétate d'ammonium. Le résidu de l'opération fut encore le chlorure signalé ci-dessus. C'est une bonne méthode de préparation pour ce corps.

(1) LANG. *Journ. für prakt. Chem.*, 86, 295, 1862.

(2) MORIN. *Comptes rendus*, 100, 1497, 1885.

(3) WERNER et KLEIN. *Zeits. für anorg. Chem.* 14, 35, 1897.

Il a déjà été obtenu par Werner et Miolati (1), puis par Jørgensen qui l'a préparé en traitant par l'acide chlorhydrique concentré, soit le chlorure de dinitrotétrammine *cis* ou *trans* (2), soit la cobaltitrinitrotriамmine (3).

De ces expériences nous tirons deux conclusions :

1° Nous avons montré ici un fait sur lequel M. le Professeur Urbain a attiré l'attention dans son enseignement : *Dans le domaine des complexes parfaits, un ion faible pénètre dans l'ion complexe et en chasse tout ou partie des ions plus forts qui deviennent alors libres.* Un fait du même genre peut s'observer lors de l'isolement du nitrite de chloropentammine, dont la forme stable est le chlorure de nitropentammine.

2° Pour préparer le chlorure de chloronitrotétrammine, il suffit de traiter au sein de l'eau le chlorure de chloro-tétrammine 1-6 par un nitrite alcalin et d'achever la précipitation par l'alcool.

Enfin, il sera montré, que le nitrite de chloropentammine et celui d'iodopentammine ne peuvent pas exister pour la raison qu'ils obéissent nettement à la règle signalée ci-dessus.

Nitrite de plomb $(\text{NO}^2)^2 \text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel peut aussi s'obtenir par la méthode à l'acétate. Le nitrite de plomb est bien connu. Il est jaune orangé comme le massicot, cristallise avec une molécule d'eau. Sa préparation se fait d'ailleurs aisément par les doubles décompositions usuelles : Che-

(1) WERNER et MIOLATI. *Zeits. für anorg. chem.* 21, 237, 1896.

(2) JØRGENSEN id. 7, 290, 1894.

(3) JØRGENSEN id. 17, 455, 1898.

vreul (1), Péligot (2), Lang (3) et Hampe (4) l'ont étudié.

On se reportera au mode opératoire énoncé au *nitrite de cuivre*. 40 g. d'acétate de plomb, 10 g. d'acétate d'ammonium et 35 g. de nitrite de sodium ont été mis en œuvre.

(1) CHEVREUL. *An. Ch. Ph.*, 83, 72, 1812.

(2) PÉLIGOT. *An. Ch. Ph.*, 2, 87, 1841.

(3) LANG. *An. Pogg.*, 118, 282, 1863. — *Bull. Soc. Chim.*, 5, 321, 1863.

(4) HAMPE. *Bull. Soc. Chim.*, 5, 321, 1863.

CHAPITRE II

Sur le nitrite de Cobalti-hexammine

Les doubles décompositions (chlorure de la série traité par le nitrate d'argent ou sulfate d'hexammine réagissant sur le nitrite de baryum) donnent sans doute naissance au nitrite de cobaltihexammine en solution. Cependant, il fut impossible de l'isoler à l'état solide, jusqu'ici. La concentration du filtrat décompose en effet le complexe, ou bien, on arrive au cobaltinitrite plus ou moins souillé d'impuretés indéterminées. Le cobaltinitrite du cobaltihexammine a été isolé par d'autres méthodes (1).

MODES DE FORMATION

a) Le nitrite de nitropentammine, traité en tubes scellés par l'ammoniaque, donne une certaine quantité de nitrite de cobaltihexammine. C'est l'application d'une méthode, autrefois mise en œuvre par Braun (2), pour l'obtention du chlorure d'hexammine. Nous avons constaté que le fait était général :

Un sel de nitropentammine, traité à la plus basse température possible par l'ammoniaque en présence du sel ammo-

(1) JORGENSEN. *Zeits. für anorg. Chem.*, 5, 177, 1894 et SADTLER. *Amer. Journ. of Sciences (Siliman)*, [2], 49, 198, 1870.

(2) BRAUN. *Ann. der Pharm.*, 125, 153 et 197, 138, 109; 132, 33 et 142, 50.

niacal ayant le même anion que le complexe désiré donne le sel correspondant de cobaltihexammine.

La réaction dépend de la température, du temps, de la pression et surtout du poids de sel ammoniacal ajouté. Nous avons fait l'étude systématique de la réaction en contrôlant la quantité de sel d'hexammine formé par la méthode des conductibilités, par l'emploi d'une liqueur titrée de pyrophosphate de sodium (Voir chapitre XI). Ce corps précipite en effet, seulement les cations cobaltihexammine.

b) Une solution aqueuse contenant 10 g. de chlorure de cobaltihexammine est traitée à froid par un excès de nitrite d'argent. On filtre. Le filtrat est additionné de 18 g. de nitrite de sodium, placé dans la glace et soumis à un courant d'air peu violent. Le nitrite de sodium diminue la solubilité du nitrite de cobaltihexammine et une partie du solvant disparaît par évaporation. Il précipite, en réalité, un mélange des deux nitrites. On peut les séparer par quelques cristallisations fractionnées dans l'alcool.

On peut aussi opérer avec la variante suivante. Une solution aqueuse concentrée des deux nitrites est aiguisée par l'acide acétique. L'alcool absolu précipite le nitrite de cobaltihexammine. Par ce procédé, le sel reste souillé de nitrite de sodium.

MODE DE PRÉPARATION

La méthode générale de préparation des nitrites exposée au chapitre précédent donne ici un rendement théorique.

25 g. d'acétate de cobaltihexammine ont d'abord été préparés. Ce sel fut découvert par Klobb (1) qui en a donné une méthode régulière de préparation. L'acétate est alors

(1) KLOBB. *Bull. Soc. Chim.* [3], 25, 1030, 1901.

purifié soigneusement et dosé par la méthode des conductibilités. La courbe figure 10, chapitre XI se rapporte à ce dosage.

Voici la méthode qui paraît la meilleure (1) : 20 g. d'acétate de cobalti-hexammine sont dissous dans 250 cm³ d'ammoniaque à 20 % avec 50 g. de nitrite de potassium et 50 g. d'acétate d'ammonium. La solution jaune, agitée et filtrée est soumise à un courant d'air comprimé tout en étant placée dans un mélange réfrigérant (— 6°) de glace et de sel marin. Au bout d'une heure, 50 cm³ d'alcool précipitent le nitrite d'hexammine à peine souillé de nitrite alcalin.

Le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniac par la méthode de Schlösing (distillation en présence de soude); l'acide nitreux est évalué sous forme de bioxyde d'azote à l'aide de l'acide sulfurique et le mercure, puis sous forme d'azote à l'aide de l'urée (réaction de Millon).

D'ailleurs, pour recouper les résultats, la précipitation du nitrite de cobaltihexammine a été suivie par conductibilité à l'aide de pyrophosphate de sodium.

La courbe figure 8, chapitre XI se rapporte précisément à ce dosage. Cette manière d'opérer a permis de déterminer avec exactitude la quantité de nitrite complexe mélangé au nitrite alcalin dans la méthode signalée ci-dessus au paragraphe *b*, et par suite de juger du progrès des fractionnements dans l'alcool.

Sur la courbe ci-dessous, le résultat de trois cristallisations est indiqué par le déplacement très net du point anguleux correspondant à la fin de la précipitation du nitrite d'hexammine. On s'est arrangé pour partir chaque fois rigou-

(1) DUVAL. Comptes rendus, 182, 1156, 1926.

réusement du même poids de substance brute. On conçoit que la position fixe du point anguleux indique d'une façon satisfaisante l'obtention du corps pur.

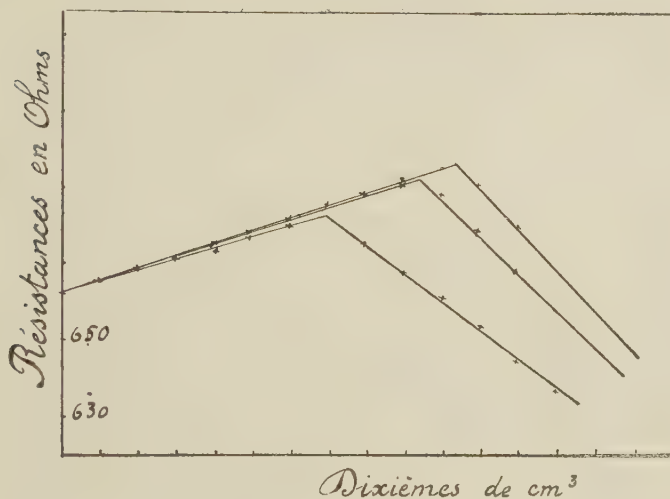


Fig. 1

	Trouvé pour 100	Calculé pour (NO ²) ³ [Co (NH ³) ⁶]
Co	19,9	20
6 NH ³	32,5	34,1
3 NO ²	43,7	44,9

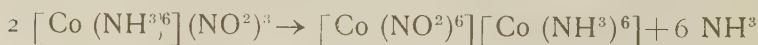
Propriétés. — Le nitrite de cobalthexammine est très soluble dans l'eau. Il est microcristallin et cristallise anhydre. Il est jaune-brun. Il commence à se décomposer à 87°, mais ce n'est qu'une apparence, car, dès la température de 20°, il subit une transformation examinée ci-dessous. Sa solution donne le précipité caractéristique avec le pyrophosphate de

sodium, un précipité jaune avec le nitrite d'argent. Avec l'iode de potassium et une goutte d'acide acétique, en présence d'empois d'amidon une coloration bleue apparaît. L'acide sulfurique étendu et froid donne un dégagement de vapeurs rutilantes.

Le nitrite de cobaltihexammine est instable. Au bout de deux mois, il devient moins soluble dans l'eau et les réactions qualitatives mentionnées ci-dessus se vérifient difficilement. En particulier, les ions NO^2 se dissimulent graduellement. La forme stable est le *cobaltinitrite de la série*.

En effet, le produit d'altération du nitrite donne la réaction sensible de précipitation par le pyrophosphate. C'est donc toujours un sel d'hexammine. Il fournit, en outre, avec le chlorure de potassium en milieu acétique, le précipité cristallin de cobaltinitrite de potassium. La transformation se fait au-dessus de 3° exactement. C'est pourquoi les différents expérimentateurs qui ont essayé d'isoler le nitrite à la température ordinaire par doubles décompositions, et en évaporant les filtrats, ont échoué, car ils facilitaient la transformation.

Dans un tube sec, hermétiquement bouché, l'évolution du sel demande plusieurs mois. Au sein de l'eau, quelques heures suffisent. Ce fait a permis de vérifier quantitativement la réaction :



Vérifications. — 1 g. 0352 de nitrite d'hexammine sont dissous dans l'eau et la solution est abandonnée pendant une nuit. Une partie du cobaltinitrite formé précipite. Pour le redissoudre, on étend d'eau, exactement à un litre.

10 cm^3 de liqueur sont titrés par conductibilité avec le pyrophosphate de sodium. Le point anguleux correspond à

0 g. 00856 de cobaltinitrite d'hexamine. Par suite, 1 g. 0352 de nitrite ont donné 0 g. 856 de cobaltinitrite.

Théorie : 0 g. 8586.

Si l'on porte sur la même courbe le titrage de 10 cm³ d'une solution fraîche renfermant sensiblement 1 g. 0352 de nitrite dans un litre d'eau, on constate nettement que le deuxième point anguleux à une abscisse deux fois plus grande que le premier, lequel se rapporte au dosage du cobaltinitrite.

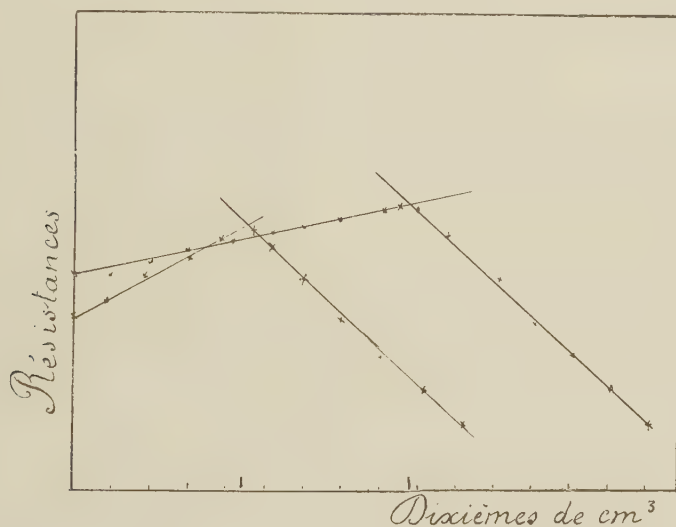


Fig. 2

La vérification est déjà satisfaisante; mais, à titre de contrôle une nouvelle prise d'essai de cobaltinitrite d'hexamine a été précipité sous forme de cobaltinitrite de potassium. Le filtrat a permis ensuite de doser l'ammoniaque par volumétrie, en employant un excès d'acide sulfurique et en

effectuant le titrage par retour avec de la potasse normale. Nous avons eu soin de ne pas distiller, ni de faire de dosage par l'hypobromite, ce qui aurait mis en évidence les six molécules d'ammoniac dissimulées dans l'ion $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]$.

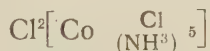
CHAPITRE III

Sur le nitrite de Cobalti-aquo-pentammine

La méthode générale a permis d'obtenir ce corps qui n'avait pas été décrit jusqu'ici. Les faits et l'analyse s'accordent pour lui attribuer la formule :



Il fallait d'abord préparer l'acétate correspondant non isolé. La méthode suivante paraît recommandable : Le chlorure de chloro-pentammine



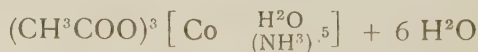
sert de point de départ. Il s'obtient suivant la méthode préconisée par M. Copaux et exposée dans le Traité de Chimie minérale de Moissan, Tome IV, article Cobalt, page 153.

10 g. de ce chlorure sont chauffés au bain-marie avec 75 cm³ d'eau et 50 cm³ d'ammoniaque à 20 %. Au bout d'une heure, la liqueur est filtrée, refroidie, additionnée d'acide acétique jusqu'à neutralité. L'acétate ne précipite ni par l'alcool, ni par l'éther. Sa solution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux rougeâtres se décomposant avec crépitement à 96°. On leur fait subir quelques cristallisations dans l'eau acétique tiède jusqu'à ce que, par analyse on obtienne les résultats suivants : le sel perd six molécules d'eau sous la cloche à vide. Le cobalt est dosé sur le sel anhydre par électrolyse, puis par la méthode au sul-

fate; l'ammoniac, par distillation puis sous forme d'azote après destruction de la substance avec un hypobromite. L'acide acétique n'est pas dosé. Le procédé classique de distillation avec l'acide phosphorique ne s'applique pas ici.

	Calculé	Trouvé	
Co	17,40	17,36	17,36
H ² O	5,31	»	
5 NH ³	25,07	24,62	24,71
3 (C ² O ² H ³)	52,21	»	

Il présente d'ailleurs toutes les réactions des sels d'aquopentammine, entre autres la coloration rose, et il donne les précipités caractéristiques avec les ferricyanures et les pyrophosphates alcalins. Les propriétés du corps isolé s'accordent avec la formule :



Pour préparer le nitrite correspondant, il est inutile d'isoler l'acétate, il suffit de prendre sa solution : Après addition de quelques gouttes d'ammoniaque et de 15 g. de nitrite de sodium, la liqueur est agitée énergiquement pendant une demi-heure à l'aide de l'air comprimé. Un précipité rose apparaît. Il est lavé par essorage avec l'alcool et l'éther, puis séché sur papier filtre, dans l'air sec.

Le produit obtenu donne tout d'abord les réactions caractéristiques des sels d'aquopentammine, mais il est spontanément hydrolysé au contact de la vapeur d'eau atmosphérique. La dessiccation sous la cloche à vide, une température de 40°, la mise en solution favorisent énormément la transformation étudiée au chapitre suivant.

Le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniac par distillation (méthode de Schlösing). L'acide nitreux est trans-

formé en bioxyde d'azote, en opérant rapidement et avec le sel solide; sinon un tiers de l'acide nitreux échappe à la mesure, par sa dissimulation.

	Calculé	Trouvé	
Co %	19,66	19,54	
5 NH ³	28,83	28,22	28,19
3 NO ²	46,00	43,9	
H ² O	6,00	»	

Ce sel éphémème a donc pour formule :



Etudions maintenant son passage en nitrite de nitro-pentammine.

CHAPITRE IV

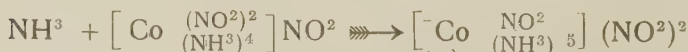
Sur le nitrite de Cobalti-nitro-pentammine

Ce sel a déjà été obtenu par Gibbs (1) par action du sulfate de chloropentammine sur le nitrite de baryum, d'une part, et d'autre part, par réaction du chlorure de chloropentammine sur le nitrite d'argent. En réalité, un nitrite double précipite. Il se formule :



Quatre nouvelles méthodes ont permis d'obtenir le nitrite de nitropentammine. La première, toutefois, ne devra être considérée qu'à titre de mode de formation.

1° La préparation du nitrite de *cis di-nitro-tétrammine* sera exposée plus loin. En chauffant ce corps, en tubes scellés, à 40° avec de l'ammoniaque, on obtient le nitrite de nitropentammine avec un rendement de 18 %. La réaction théorique pourrait s'exprimer par l'égalité.



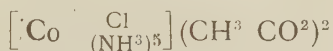
C'est un cas particulier d'une réaction découverte par Jörgensen ; il est remarquable qu'elle s'applique aussi aux sels d'acides faibles.

2° En essayant d'isoler le nitrite de chloropentammine

(1) GIBBS. *Proc. of Amér. Acad.*, 10, 29, 1875.

par la méthode des acétates, nous avons obtenu, à la place, le nitrite de nitropentammine.

L'acétate de chloropentammine, corps transitoire, peut s'obtenir ainsi : 40 g. de chlorure cobalteux cristallisé sont dissous dans le moins d'eau possible et traités par un mélange de 10 g. de chlorure d'ammonium et de 80 g. d'ammoniaque à 30 %. Un courant d'air passe dans la liqueur pendant quatre heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que la coloration violette cesse d'augmenter. L'acide acétique fournit alors un précipité rouge violacé qui est lavé à l'alcool, puis à l'éther. Une cristallisation dans l'eau donne des prismes brillants, ne retenant pas d'eau de cristallisation. L'analyse s'accorde avec la formule :



	Calculé	Trouvé
Co	19,83	19,80 par électrolyse.
Cl	11,93	11,88 sous forme de Cl Ag.
5 NH ³	28,57	28,43 sous forme de N ² .
2 CH ³ CO ²	—	par différence

Cet acétate se décompose à 82°.

Il donne le chlorure avec la plus grande facilité par action de l'acide chlorhydrique. Si l'on récupère l'acide acétique, on est en mesure de préparer en quatre heures le chlorure de chloropentammine avec un excellent rendement. On sait que ce corps présente un intérêt capital pour la chimie de cobaltiammines.

Disposant d'acétate de chloropentammine, il était intéressant d'essayer la préparation du nitrite correspondant. Or, l'addition de nitrite de sodium produit immédiatement un précipité jaune de nitrite de nitropentammine accompagné d'un

dégagement de vapeurs rutilantes. L'ion Cl, plus électronégatif que NO², lui cède la place dans l'intérieur du radical chloropentammine. Ce fait est fréquent dans le domaine des complexes.

3° Le nitrite de cobalti-aquopentammine, décrit au chapitre 3, se transforme au sein de l'eau ou à l'air libre en nitrite de cobalti-nitropentammine.

La molécule d'eau de constitution du sel aquopentammine disparaît.

Elle est remplacée dans l'ion complexe par un radical NO², extérieur à la parenthèse; de sorte que cet ion complexe positif passe de la trivalence à la bivalence. Le composé *rose* est devenu un complexe *jaune*.

Les dosages montrent qu'au bout de 24 heures, 95 % des ions aquopentammine sont transformés en ions nitropentammine. On comprend les difficultés de dosage des premiers. L'évolution à l'air libre est trop rapide pour pouvoir être suivie, comme nous l'espérions, par voie magnéto-chimique.

La transformation peut s'écrire :



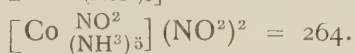
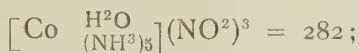
Elle a été vérifiée quantitativement par les deux procédés suivants :

a) 144 mg, 5 de nitrite d'aquopentammine sont abandonnés pendant 5 jours sous la cloche à vide. Au bout du premier jour, la perte de poids est 7 mg,9. Les jours suivants, des variations de l'ordre du 1/10^e de mg sont observées.

En 1 jour	la perte est	7,9 mg.
En 2 jours	—	7,9 mg.
En 3 jours	—	8,1 mg.
En 4 jours	—	8,0 mg.
En 5 jours	—	8,0 mg.

Ce résultat montre que 144,5 mg de nitrite d'aquopentammine donnent 144,5 mg — 7,9 mg = 136 mg, 6 de nitrite de nitro-pentammine.

Or, les poids moléculaires de ces 2 nitrites sont respectivement :



144 mg, 5 de nitrite aquopentammine conduisent théoriquement à :

$$\frac{264 \text{ mg.} \times 144,5}{282} = 135 \text{ mg, 3}$$

de nitrite nitropentammine.

L'expérience a donné, comme nous l'avons vu plus haut :

136 mg, 6

Sur le graphique ci-dessous, nous avons tracé la courbe de déshydratation en fonction du temps. Elle tend vers l'asymptote horizontale d'ordonnée 8 mg, 7 correspondant à la perte d'eau théorique.

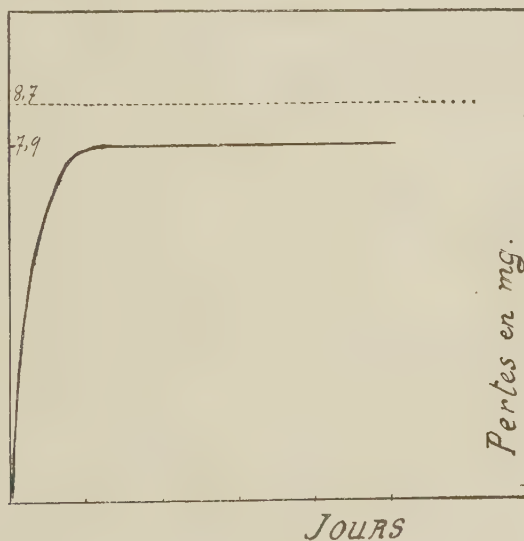


Fig. 3

b) Le poids de substance obtenu après cette transformation est soumis à l'analyse. On constate que les $\frac{2}{3}$ seulement de l'acide nitreux sont décelables par l'acide sulfurique étendu. Le troisième groupement NO^2 est solidement attaché au cobalt. La solution aqueuse du nitrite obtenu donne un abondant précipité avec l'acide nitrique et le ferrocyanure de potassium. Il est jaune-brun, très soluble dans l'eau, un peu dans l'alcool. Sa couleur est exactement celle du chlorure et du nitrate de la série. Il se décompose à 172° . Il est donc très robuste.

4° Par double décomposition entre le chlorure de nitropentammine et l'acétate d'argent, on produit, en solution, l'acétate de nitropentammine. L'acide acétique le précipite partiellement de sa solution, ce qui permet de l'étudier; mais pour l'expérience projetée, le filtrat provenant de la réaction de 10 g. de chlorure de nitropentammine est directement traité par 12 g. de nitrite de sodium et 6 g. d'acétate d'ammonium. Un courant d'air agite ce mélange pendant une demi-heure. L'alcool, puis l'éther permettent d'extraire de sa solution le nitrite de nitropentammine cherché.

CHAPITRE V

Préparations du nitrite de cis dinitro-tetrammine et de quelques corps qui en dérivent

Une méthode particulière sera suivie pour la préparation de ce nitrite. L'application du procédé général sera vue au chapitre 6.

Le point de départ est l'acétate cobalteux du commerce. 20 g. de ce sel et un poids égal de nitrite de sodium sont dissous dans 200 cm³ d'ammoniaque à 20 %. Un courant d'air oxyde, pendant cinq heures, la solution violette obtenue.

La liqueur est alors portée au bain-marie et additionnée de temps à autre de carbonate d'ammonium solide, en évitant de faire bouillir. Dans la solution refroidie, l'alcool en grand excès précipite deux composés qui sont essorés à la trompe et soumis à un lavage à l'alcool, puis à l'éther. Après séchage, les deux corps sont repris par l'eau. L'un d'eux se dissout complètement. L'autre reste insoluble.

Celui-ci présente tous les caractères extérieurs, la faible solubilité et la non-ionisation de la cobalti-trinitro-triammine, complexe bien connu.

Le cobalt y a été dosé par électrolyse après avoir détruit la substance par un hypobromite, ce qui précipite l'oxyde Co^2O^3 ; celui-ci se redissout alors facilement dans l'acide sulfurique. Une autre portion de la substance est dissociée à l'é-

bullition et additionnée d'urée dans l'appareil décrit au chapitre 12. Entre le tube gradué et le système à boules, un barboteur à potasse préalablement taré, a été intercalé. L'ammoniac du complexe est enfin dosé par distillation avec la soude.

La formule suivante :



rend bien compte des propriétés de ce composé.

Ce composé a été préparé et étudié par Gibbs (1), par Jørgensen (2), puis par Werner (3) par plusieurs procédés utilisant d'autres complexes. Erdmann (4) cependant l'avait isolé à partir du chlorure cobalteux, du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. Ce procédé donne au moins dix complexes différents dont les séparations sont assez pénibles. De plus, si l'oxydation est brutale, on n'observe pas de trace de cobalti-nitrotriammine. Pour avoir quelque résultat, il faut opérer en capsule ouverte et abandonner le mélange pendant une dizaine de jours à l'air libre, ce qui n'est pas très rapide et donne constamment des impuretés. Notre méthode donne 40 % de rendement en une demi-journée.

Reprenons la préparation de la page précédente. L'un des deux sels se dissout dans l'eau. Après avoir filtré la trinitrotriammine insoluble, le filtrat est traité à nouveau par l'alcool ; le nitrite de dinitro tetrammine précipite à son tour. Il est lavé avec l'alcool, puis l'éther.

Pour l'analyse, on s'appuie sur ce fait que l'acide sulfu-

(1) GIBBS. *Proceedings of American Acad.* 10, 32, 1875 et 11, 1, 1876.

(2) JØRGENSEN. *Zeitschrift für anorg. Chem.*, 13, 172, 1896.

» » 17, 455, 1898.

» » 5, 147, 1893.

(3) WERNER. » 15, 148, 1897.

» » 8, 153 et 189, 1895

(4) ERDMANN. *Journal für prakt. Chem.*, 97, 406, 1866.

Un essai de préparation du nitrite cherché a été effec-

rique chasse *tout* l'acide nitreux du complexe. Nous n'avons pas trouvé de méthode permettant de doser quantitativement l'ion NO^2 libre, à *froid*. Nous avons essayé l'action de l' α -naphtylamine, la diphenylamine, la résorcine, le phénol, la métatoluidine, soit par colorimétrie, soit par conductibilité. Les méthodes ne sont pas quantitatives. Pour parer à ces insuccès, après avoir trouvé la composition centésimale du complexe.

	Trouvé Calculé pour $(\text{NO}^2)^3 (\text{NH}^3)^4 \text{Co}$	
Co	22,2	22,27
4 NH^3	25,9	25,66
3 NO^2	50,1 ; 49,9	52,06

nous avons remarqué que :

1° Le corps obtenu donne un précipité caractéristique de sa série avec l'oxalate d'ammonium ;

2° Si l'on se sert de la théorie de Werner comme secours, la théorie des valences secondaires exige le schéma



3° Traité par action de masse, avec les acides minéraux très étendus, il conduit aux sels de la série *cis*-dinitro tétrammine (sels flavo) découverts par Jörgensen (1) en prenant comme point de départ le sulfate de carbonato-tétrammine et étudiés par cet auteur puis par Werner et son élève Miolati (2).

4° Par notre méthode générale d'obtention des nitrites, nous arrivons au même corps en partant de l'acétate de la série.

5° Par hydrolyse, le nitrite conduit au nitrite de di-aquo-tétrammine. Ce fait se produit comme l'a montré Jörgen-

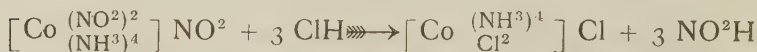
(1) JORGENSEN. Les mémoires cités à la page précédente.

(2) WERNER et MIOLATI. *Zeits. phys. chem.*, 14, 511, 1894.

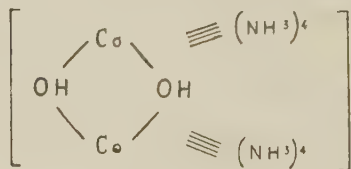
sen avec un sel *cis* di-nitro tétrammine et non avec l'isomère *trans*.

6° L'acide sulfurique agissant brutalement déplace tout l'acide nitreux en donnant le sulfate di-aquo tétrammine, qui évolue ensuite au sein de l'eau, comme l'a montré Paul Job (1). Avec un sel *trans*, l'acide sulfurique ne déplace, à froid, d'après Jörgensen (loc. cit) que le tiers de l'acide nitreux.

7° A moins qu'il ne se passe ici un phénomène comparable à la célèbre transposition de Walden, nous pouvons affirmer que si notre sel est l'isomère *cis*, il conduit d'une façon surprenante, à un autre sel *cis* très important théoriquement (2 et 3); le *chlorure violéo* ou chlorure de *cis* di-chloro-tétrammine. Le nitrite étudié donne, en effet, à — 10°, avec l'acide chlorhydrique concentré, en proportions convenables, avec un rendement voisin de la théorie, le chlorure de *cis*-di-chloro-tétrammine suivant l'équation :



Cette réaction illustre une fois de plus, les théories de Werner et donne une méthode d'obtention plus simple que celle de cet auteur. On sait que ce savant a traité par l'acide chlorhydrique, à très basse température, le complexe hydroxylé.

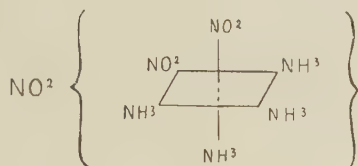


(1) Paul JOB. Recherches sur quelques cobaltiammines, Lyon, 1921, page 54.

(2) WERNER. *Berichte*, 1907, page 4817.

(3) URBAIN et SÉNÉCHAL. Introduction à la Chimie des complexes, pages 304 et 159.

A la faveur de ces différents arguments, nous représentons le nitrite étudié suivant le schéma :



C'est le nitrite de *cis di-nitro-tétrammine*.

Deux réactions de passage (1) ont été effectuées à partir de ce corps :

La solution aqueuse du nitrite préparé, chauffée simplement à l'ébullition, à l'air libre, donne naissance au nitrite de nitropentammine. La réaction paraît limitée par un équilibre. Au voisinage de 100°, le rendement en sel de nitropentammine est voisin de 10 % si l'on en juge d'après le poids de ferricyanure de la série obtenu. La présence de sel d'hexammine n'a pu être observée dans cette réaction.

Il n'en est plus de même dans la réaction suivante : la solution aqueuse saturée du nitrite de di-nitro-tétrammine est traitée en tube scellé avec son volume d'ammoniaque du commerce, à la température de 40° et pendant quinze heures. Le nitrite d'hexammine formé est évalué par la méthode au pyrophosphate (Rendement 30 % dans ces conditions). Il y a simultanément un rendement de 18 % en nitrite de nitropentammine.

(1) Ce nitrite traité par l'acide bromhydrique peut donner par une réaction similaire, le bromure de *cis di bromo tétrammine*, premier terme d'une série inconnue. L'acide iodhydrique a fourni aussi le complexe homologue I $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{I}^2 \text{ t.} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right]$ préparé d'ailleurs par un autre procédé (voir chapitre 9).

Le nitrite de di-nitro-tétramine qui vient d'être étudié, convient pour la préparation des autres sels de son groupe; il est soluble, facilement attaquant par les acides et se prépare sans difficulté. En outre, il n'est pas mélangé avec son isomère *trans* (1). L'obtention des composés *cis* di-nitro-tétramine ne nécessite donc plus la préparation d'un complexe transitoire.

(1) A condition d'opérer exactement comme nous l'avons dit. Les proportions des constituants du mélange initial résultent, en effet, d'une série de recherches faites en vue d'éliminer le sel *trans*.

CHAPITRE VI

Sur le nitrite de trans-dinitro-tétramine

On ne trouve dans la littérature aucune indication relative à la préparation de ce corps. Cependant, Werner et Miolati ont effectué avec sa solution des mesures de conductibilité (1).

Deux procédés différents ont été mis en œuvre pour préparer ce nitrite. Dans l'un d'eux, l'acétate de cobalt sert de point de départ et les isomères *cis* et *trans* sont simultanément obtenus. Le second permet, à partir de l'acétate crocéo, suivant la méthode générale, d'obtenir l'isomère *trans* seulement.

1° 20 g. d'acétate de cobalt, 15 g. de carbonate d'ammonium et 15 g. de nitrite de sodium sont dissous dans 250 cm³ d'ammoniaque à 20 %. Un courant d'air violent passe dans la liqueur pendant cinq heures. L'alcool détermine alors, un précipité jaune renfermant environ 35 % de nitrite *cis* et 60 % de nitrite *trans*. Ce dernier est beaucoup moins soluble que l'autre. On pourrait, à la rigueur, pour les séparer, effectuer des cristallisations fractionnées. Il est beaucoup plus simple de traiter par l'eau en excès, l'ensemble des deux nitrites : la totalité de l'isomère *cis* passe en solution. Les 3/4 de l'isomère *trans* restent insolubles et à peu près purs. La solu-

(1) WERNER et MIOLATI. *Zeits. für phys. chem.*, 21, 227, 1896.

tion aqueuse, traitée par l'oxalate d'ammonium donne par précipitation l'oxalate *cis* seulement. On conserve ainsi l'isomère *trans* en solution sous forme d'oxalate. Il est aisé de le transformer en chlorure et de poursuivre le traitement comme il est indiqué au paragraphe suivant :

2° Le chlorure crocéo donne, en solution, avec l'acétate d'argent, l'acétate de la série. L'évaporation spontanée sous la cloche à vide a permis de l'isoler. La solution de cet acétate correspondant au traitement de 10 g. de chlorure, est soumise à un courant d'air avec 8 g. de nitrite de sodium et 8 g. d'acétate d'ammonium. Au bout d'une heure, l'alcool achève la précipitation du *nitrite trans di-nitro-tétrammine*. Par ce procédé, la solution de ce corps ne donne plus de précipité avec l'oxalate d'ammonium.

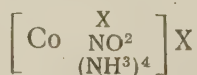
Le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniac par distillation (Méthode de Schlösing) et l'acide nitreux sous forme de bioxyde d'azote.

	Calculé pour $[\text{Co} (\text{NH}^3)^4 (\text{NO}^2)^2] \text{NO}^2$	Trouvé
Co	22,27	22,22
3 NO ²	52,06	50,80
4 NH ³	25,66	24,89

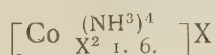
Ce nitrite est anhydre et se décompose à 112°. Il est jaune rougeâtre.

Sous l'action des acides étendus, il donne aisément les sels de son groupe.

En prenant les acides concentrés ou les acides étendus en excès, on forme, au sein de l'eau, transitoirement un complexe de la forme :



Au bout de quelques jours, on trouve exclusivement le composé :



Les di-iodo-tétrammynes ont été (comme nous le verrons au chapitre 10) obtenues de cette manière.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

Les Complexes iodés

L'ammoniac des cobaltiammines peut se doser aisément en l'oxydant par l'anhydride iodique. Au cours des recherches entreprises pour vérifier le procédé, nous avons l'intention de l'appliquer à des complexes iodés, mais ceux-ci font défaut dans un grand nombre de séries. Ceux que l'on connaît se préparent difficilement par l'intermédiaire d'autres complexes. Pour remédier, en partie, à cet inconvénient, une étude systématique des complexes iodés semblait nécessaire.

Préparation de l'iodure de di-aquo-tétramine. — Ce sel nouveau a été préparé par une méthode qui semblait devoir aboutir à l'iodure de *trans* di-iodo-tétramine.

20 g. de carbonate de cobalt sont traités par l'acide iodhydrique, sans excès. La liqueur rouge est additionnée de 50 cm³ d'ammoniaque à 20 %, puis de 40 g. de carbonate d'ammonium, soumise à un courant d'air lent pendant cinq heures. Elle est portée ensuite à 100°, au bain-marie et des morceaux de carbonate d'ammonium solide sont ajoutés de temps à autre. Ce traitement doit durer une heure et la liqueur doit être parfaitement limpide. Après refroidissement

l'alcool précipite l'iodure. Sa seule impureté est un peu d'iode provenant de l'acide iodhydrique initial partiellement dissocié.

Cet iode est éliminé par l'alcool, puis par l'éther. L'iodure obtenu peut cristalliser dans l'eau, en ayant soin de ne pas porter la solution saturée à l'ébullition. La chimie des complexes du cobalt présente, en effet, trois écueils : le temps, l'hydrolyse et une température trop élevée.

L'iode précipite entièrement, à froid, avec le cation Ag^+ . Le filtrat ne donne plus de précipité d'iodure d'argent même à 100° . Il n'y a donc pas d'iode dissimulé dans l'intérieur de l'ion complexe. Le cobalt a été dosé par électrolyse et l'ammoniac par combustion avec l'hypobromite :

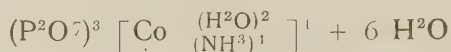
	Observé	Calculé pour $[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}^2\text{O})^2 \\ (\text{NH}^3)^4 \end{smallmatrix}] \text{I}$
3 I	70,14	70,29
$2\text{H}^2\text{O}$ (par différence)		6,27
Co	10,82	10,88
4 NH^3	12,41	12,55

L'iodure di-aquo-tétrammine est rouge-brique ; sa solution concentrée est rose. Elle donne un précipité avec le pyrophosphate de sodium et un autre avec un ferrocyanure alcalin. Ce dernier sera étudié plus loin. C'est un sel nouveau.

L'iodure se transforme à 102° sans dégagement d'iode en fournissant l'iodure diodo-pentammine vert. Si l'on continue de chauffer, on constate la décomposition de ce dernier à 140° .

La solution aqueuse de l'iodure de diaquo-tétrammine se conserve pendant plusieurs jours, mais quelques gouttes d'ammoniaque, ajoutées dans la liqueur fraîche, donnent promptement naissance à l'iodure diaquo-pentammine. Une

molécule d'eau sort de l'ion complexe pendant qu'une molécule d'ammoniac prend sa place. On se rend compte du fait par les mesures de conductibilité et surtout par la nature des précipités que donne le pyrophosphate. Avec l'ion diaquo-tétrammine, on obtient un pyrophosphate normal :



tandis que l'ion aquo-pentammine fournit des pyrophosphates doubles. Si on suit la précipitation par une méthode de conductibilité, on trouve dans ce dernier cas — comme l'a montré M. Paul Job (1) — une courbe continue, mais avec un sel de di-aquo-tétrammine, on obtient un point anguleux.



La solution aqueuse de l'iodure de diaquo-tétrammine soumise pendant quinze minutes, en tubes scellés, avec un égal volume d'ammoniaque à 30 % et de l'iodure d'ammonium, donne l'iodure de cobalti-hexammine, décrit au chapitre suivant.

(1) Paul JOB. Recherches sur quelques cobaltamines. Thèse, Paris, 1921, page 4.

Enfin, le carbonate d'ammonium, donne avec la solution aqueuse de l'iodure de diaquo-tétramine, au bout d'une minute à l'ébullition, un précipité d'iodure de trans di-iodo-tétramine, complexe décrit au chapitre 10.

CHAPITRE VIII

Méthode simple de préparation de l'iodure d'Hexammine

On ne savait pas, jusqu'ici, obtenir ce complexe à partir d'un sel simple cobalteux. Frémy (1) qui le découvrit, traita le chlorure d'hexammine par l'iodure de potassium. Gibbs et Genth (2) opérèrent de la même façon. Jörgensen (3) neutralisa l'hydroxyde de la série directement par l'acide iodhydrique. Jaeger (4) étudia ses propriétés physiques.

20 g. de carbonate de cobalt sont attaqués par l'acide iodhydrique et l'excès de cet acide est neutralisé par l'ammoniaque. La liqueur violette renferme alors des iodures de cobalt et d'ammonium. Elle est placée dans un grand ballon, refroidie extérieurement par un mélange de glace et de chlorure de sodium, tout en étant soumise à un courant d'air comprimé très violent. Pendant deux heures, la couleur de la liqueur passe du violet au jaune. Quand la teinte ne varie plus par addition d'ammoniaque, le contenu du ballon est traité par 15 g. de bioxyde de plomb, chauffé pendant vingt minutes au bain-marie, maintenu à 100°. Cette opération est

(1) FRÉMY. *An. Phys. et Chim.*, 83, 290, 1852.

(2) GIBBS et GENTH. *Researches on the ammonia cobalt bases*, page 39, Washington, 1856.

(3) JØRGENSEN. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 35, 433, 1887.

(4) JAEGER. *Zeits. für Kryst.* 39, 547, 1904.

importante si l'on veut se débarrasser de l'iodure d'aquo-pentammine. Les oxydes de plomb sont alors éliminés par filtration. Quelques gouttes d'une solution de soude précipitent sous forme d'oxydes de cobalt les dernières traces de sel d'aquo-pentammine. On sait que les alcalis ne décomposent pas les sels d'hexammine à 100° , si l'on maintient cette température pendant quelques minutes. Après une dernière filtration, l'iodure d'hexammine est abandonné à la cristallisation. Le rendement est voisin de 95 %. Il a été établi par titrage au pyrophosphate. La courbe de la figure 9, chapitre II indique la marche de la précipitation.

L'iodure d'hexammine se décompose à 137° . Les vapeurs d'iode se dégagent 4° plus haut.

CHAPITRE IX

Sur les Iodopentamines

Les iodopentamines furent découvertes par Werner, en 1907 (1) en prenant l'iodure de nitropentammine comme point de départ. L'étude de ces corps est peu avancée, ce qui tient peut-être à la difficulté de leur préparation. En effet, les sels nitropentammine s'obtiennent eux-mêmes à partir des sels chloropentammine correspondants. On est donc obligé de préparer et de purifier deux complexes intermédiaires. Parmi les méthodes nouvelles de préparation indiquées ci-dessous, la suivante est tout à fait recommandable, car elle part directement de l'iodure de cobalt.

Préparation de l'iodure d'iodopentammine. — 20 g. de carbonate de cobalt sont traités par la quantité juste suffisante d'acide iodhydrique, c'est-à-dire jusqu'à la fin du dégagement de gaz carbonique. On traite alors l'iodure de cobalt obtenu par 50 cm³ d'ammoniaque à 10 % et 40 g. de carbonate d'ammonium. Le rendement est meilleur si on ajoute un peu de chlorure d'ammonium. Un courant d'air passe pen-

(1) WERNER. *Berichte*, 3007, 1907.

Dans ce mémoire, l'auteur part également de l'iodure d'aquopentammine préparé par Jörgensen (*J. prakt. Chem.*, 31-66, 1885). Il le soumet pendant vingt heures à l'étude maintenue à 60°, puis il le traite par le nitrate d'ammonium. L'acide nitrique précipite alors le nitrate d'iodopentammine.

dant cinq heures dans cette liqueur maintenue vers — 10°. Au bout de ce temps, toute odeur d'ammoniaque a disparu. La couleur des eaux-mères a passé du jaune au rose et un précipité vert olive est apparu au fond du vase. Ce précipité est essoré à la trompe, puis lavé successivement avec une solution d'iodure de potassium, de l'alcool, et enfin de l'éther. Il faut éviter le lavage à l'eau pure, car l'iodure est partiellement soluble.

Les eaux-mères sont conservées. On verra au chapitre suivant qu'elles contiennent un corps précieux. L'iodure d'iodopentammine a été décrit par Werner (*loc. cit.*). Il se décompose sous l'action de la chaleur à 140°. Les méthodes de conductibilité, à l'aide de bichromate de potassium n'ont pas permis de l'analyser. La précipitation se fait d'une manière continue :

1° Si l'on chauffe quelques instants, la solution de l'iodure d'iodopentammine avec quelques cristaux de carbonate d'ammonium, un précipité jaune d'or apparaît. C'est l'iodure de trans di-iodo-tétramine (voir chapitre 10).

2° Si dans l'expérience précédente, on remplace le carbonate d'ammonium par l'iodure et si l'on opère en tubes scellés, on met en évidence au bout de quelques heures, la production d'iodure d'hexamine. C'est une méthode de formation. Un procédé bien meilleur a été donné au chapitre 8.

3° La solution de l'iodure d'iodopentammine donne, à froid, par agitation à l'aide d'un courant d'air comprimé, avec un nitrite alcalin ajouté à l'état solide de temps en temps, l'iodure de nitropentamine. Ce corps avait déjà été obtenu par Braun (1) par une méthode de double décomposition.

(1) BRAUN. *Annales de Liebig*, 132, 38, 1864.

L'ion I électronégatif, beaucoup plus fort que l'ion NO^2 lui cède encore la place dans l'intérieur de l'ion complexe.

4° Voici comment fut dosé l'iode de l'iodure d'iodopentammine. Ce sel n'est pas extrêmement soluble dans l'eau, où l'hydrolyse se manifeste de telle sorte, qu'à froid, on décèle plus des $\frac{2}{3}$ de l'iode total. A chaud, il y a perte d'iode, surtout si on ajoute de l'acide azotique pour solubiliser le complexe. La quantité d'iodure solide pesé en vue de l'analyse est placée dans une petite ampoule de verre mince, scellée et placée à l'intérieur d'un tube robuste contenant de l'acide azotique et de l'azotate d'argent. Cette méthode est rapide, car l'opération ne dure qu'un quart d'heure à 100° . Si, sans précautions spéciales, on traite l'iodure d'iodopentammine par l'acide azotique seul, à 100° , on obtient après cessation du dégagement d'iode, la solution orangée de nitrate de nitratopentammine :



Le sel est précipité par l'alcool ou l'éther. On peut encore abandonner la solution sous la cloche à vide. C'est une bonne méthode de préparation du nitrate et par suite des autres sels de la série. Ce nitrate a été préparé déjà par Frémy (1), Gibbs et Genth (2) et Jörgensen (3).

5° La réaction la plus remarquable de l'iodure d'iodopentammine est son action, à froid, sur les acides concentrés et employés sans excès. Un dégagement d'iode est observé ainsi que la formation d'un nouveau complexe jaune, sel de la série trans di-iodo-tétrammine (voir chapitre 11).

(1) FRÉMY. *An Chimie et Phys.* [3], 35, 296, 1852.

(2) GIBBS et GENTH. *Researches on the ammonia cobalt bases*, Washington, 1856, page 14.

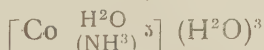
(3) JÖRGENSEN. *Journ. prakt. Chem.* [2], 23, 227, 1881 et *Zeits. für an Chem.*, 17, 463, 1898.

D'autre part, sous l'action de l'eau, ce complexe jauné, donne à froid, instantanément, par hydrolyse, un sel d'iodopentammine.

Au début de ces recherches, l'acide nitrique était choisi comme réactif, ce qui donnait à penser qu'un sel nitrato-pentammine avait été produit comme dans l'expérience n° 4 de la page précédente. Cependant, les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique et acétique donnent toujours un complexe jaune. Il résulte de ces faits qu'il s'agit, en réalité, d'une nouvelle série (chapitre 10).

6° Si l'on prend les acides très étendus, les ions I libres sont déplacés et il se forme les sels de la série iodopentammine. Werner en a isolé cinq (1), dont le bichromate qui est le réactif du groupe. Le sulfate et l'acétate décrits ci-dessous complètent la série.

L'hydroxyde du groupe n'a pu être isolé à partir du sulfate et de la baryte. La concentration du filtrat au bain de sable, l'évaporation spontanée sous la cloche à vide font virer rapidement la coloration du vert au rose. L'atome d'iode dissimulé dans l'ion iodopentammine fait place à une molécule d'eau. Il se forme l'hydroxyde d'aquo-pentammine :



déjà isolé par doubles décompositions et étudié par Claudet (2), Jörgensen (3), Gibbs et Genth (4) et (5).

Cette expérience est à rapprocher de celle que donne le chlorure de chloropentammine. L'hydroxyde correspondant

(1) WERNER. *Berichte*, 3007, 1908.

(2) CLAUDET. *Philos. Magaz.*, 4, 2, 253.

(3) JØRGENSEN. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 18, 220, 18 3.

(4) GIBBS et GENTH. *Researches on the ammonia cobalt bases*, page 20, Washington, 1856.

(5) GIBBS et GENTH. *An. Journ. of Sciences (Silliman)*, 2, 23, 325.

ne peut pas être isolé; on obtient, comme ci-dessus, l'hydroxyde d'aquopentammine.

Dans le sulfate, le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniac par la méthode à l'hypobromite, l'acide sulfurique par la mesure des conductibilités en suivant la précipitation à l'aide d'une liqueur titrée de benzidine. Cette dernière méthode a été étudiée par MM. Georges Urbain et Paul Job et appliquée par ce dernier (*Thèse de Doctorat*, Paris 1921).

Dans une seconde série d'essais, une parcelle de la substance fut enfermée dans une ampoule tarée et placée dans un tube scellé chauffé à l'ébullition qui renfermait une solution d'azotate de baryum. Le précipité de sulfate de baryum était recueilli et pesé. Le filtrat donnait par précipitation avec le cation Ag^+ la totalité de l'iode que l'ébullition avait fait passer à l'état d'ion,

Le sulfate est anhydre, comme d'ailleurs, les autres sels de la série. Il se décompose à 137° .

	Trouvé	Calculé pour $\text{SO}^4 \left[\text{Co I. (NH}^3\text{)}^5 \right]$
Co	16,00	16,07
SO^4	26,09	26,15
5 NH^3	22,99	23,16
I	34,51	34,60

7° L'acétate d'iodopentammine s'obtient avec la plus grande facilité comme il a été indiqué au n° 6 de la page précédente.

Le groupe acéto a été déduit par différence, car la méthode classique de distillation avec l'acide phosphorique ne s'applique pas ici.

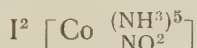
	Trouvé	Calculé pour (CH ³ CO ²) ² [Co I (NH ³) ⁵]
Co	15,11	15,16
2 CH ³ CO ²	»	30,32
5 NH ³	21,63	21,85
I	32,57	32,65

L'acétate se décompose comme le sulfate à 137°.

Il a été impossible de préparer le nitrite suivant la méthode générale. L'ion NO² pénètre dans le complexe pendant que l'iode en sort. Au lieu d'obtenir le nitrite :



on aboutit à l'iodure de nitro-pentammine.



au sein de l'eau et presque instantanément.

Cet iodure, déjà connu depuis Braun (loc. cit.), a été obtenu par une autre méthode de formation signalée ci-dessus dans le présent chapitre.

Indiquons enfin quelques méthodes de formation de l'iodure d'iodopentammine :

a) Calcination de l'iodure de *trans* di-iodo tétrammine. La transformation se produit à partir de 102°.

b) Oxydation spontanée des solutions ammoniacales d'iodure de cobalt.

c) Contact prolongé du nitrite ou de l'iodure de nitro-pentammine et de l'acide iodhydrique concentré.

d) Hydrolyse de l'iodure de *trans* di-iodo tétrammine.

e) Action de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'aquo pentammine.

CHAPITRE X

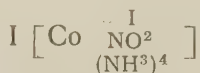
Sur une nouvelle série de Cobaltiammines

Les trans di-iodo tétrammines

Cette série de complexes à laquelle il a été fait allusion à propos de plusieurs réactions est remarquable par le phénomène d'hydrolyse très net dont ses termes sont le siège.

L'iodure di-iodo tétrammine prend naissance lors de l'oxydation spontanée de l'iodure de cobalt en milieu ammoniacal. Les eaux-mères résultant de la préparation de l'iodure d'iodo-pentammine sont reprises par l'ammoniaque qui détermine à froid la précipitation de l'iodure de trans di-iodo tétrammine. Ce corps est essoré à la trompe, lavé avec l'alcool et conservé à l'abri de l'humidité.

Le nitrite de trans di-nitro tétrammine (voir chapitre 6) donne, sous l'action de l'acide iodhydrique concentré et en excès, un mélange d'iodure de trans di-iodo tétrammine et d'iodure d'iodo nitro tétrammine, brun-rouge (1).



lequel n'avait pas encore été signalé.

(1) Ce corps se décompose dès la température de 87°. Le cobalt a été dosé par électrolyse et l'ammoniac par distillation. Pour doser l'iode total, l'opération s'est effectuée en tubes scellés, en présence d'un grand excès d'acide nitrique pour dissoudre le nitrite d'argent

Cette réaction est tout à fait comparable à celle que donne l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions, non seulement avec le nitrite décrit dans ce travail, mais avec tous les sels de la série trans di-nitro tétrammine, comme l'a montré antérieurement Jörgensen (loc. cit.)

L'iodure de trans di-iodo tétrammine peut se préparer directement à partir de l'iodure de Cobalt : 20 g. de ce corps sont traités par 15 g. de carbonate d'ammoniaque au sein de 100 cm³ d'ammoniaque du commerce. Un courant d'air passe pendant 5 heures dans la liqueur jaune ainsi obtenue. Quelques gouttes d'ammoniaque sont versées de temps en temps dans le mélange. Lorsque la couleur est devenue rose, on ajoute de l'acide iodhydrique tant qu'il se forme un précipité jaune d'or d'iodure de trans di-iodo-tétrammine. Celui-ci est lavé avec l'alcool. Les eaux-mères abandonnent sous l'action de ce corps une certaine quantité d'iodure de di-iodo-tétrammine, complexe étudié au chapitre 7.

L'iodure *trans* obtenu possède les plus grandes analogies avec le chlorure *trans* di-chloro-tétrammine. Il le produit d'ailleurs en plusieurs jours au sein de l'acide chlorhydrique concentré sous la cloche à vide.

Le cobalt a été dosé par électrolyse, l'ammoniac par l'hypobromite et l'iode sous forme d'iodure d'argent. L'iodure se décompose à 102° et donne (voir chapitre précédent) l'io-

formé. L'analyse de l'acide nitreux a été faite au nitromètre. Elle s'est trouvée simplifiée par le fait que l'iode libéré donne directement de l'iodure rouge de mercure en petite quantité, ne nuisant pas au dosage.

	Trouvé	Calculé pour I [Co I NO ² (NH ³) ⁴]
2 I	59,39	59,48
Co	13,72	13,81
NO ²	9,95	10,77
4 NH ³	15,72	15,92

dure d'iodopentammine.

	Trouvé	Calculé pour I $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{I}^2 \\ (\text{NH}^3)^4 \end{smallmatrix} \right]$
Co	11,54	11,61
3 I	74,88	75,00
4 NH ³	13,27	13,39

A partir de cet iodure ont pu être obtenus le chlorure, le bromure, l'acétate, le sulfate et le nitrate, tous de couleur jaune-orangé.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE XI

Méthodes de dosage

Le pyrophosphate de cobalti-hexammine :



préparé par Jørgensen (1) présente les caractères suivants :

Il est presque insoluble dans l'eau froide (1/2000 environ).

Il est un peu soluble dans l'eau chaude.

Sous l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation d'une façon irrégulière.

Il est à peu près impossible d'obtenir le sel anhydre sans le décomposer. Des résultats fort inexacts seraient obtenus si l'on pesait un tel sel en analyse.

Il a paru logique de suivre la précipitation des sels de cobalti-hexammine par le pyrophosphate de sodium suivant la méthode de Daniel Berthelot (2) dite des conductibilités et appliquée notamment par Dutoit (3).

Un point anguleux très net est obtenu. Il correspond à

(1) JORGENSEN. *Journ. für prakt. Chem.* [2], 35, 444, 1887.

(2) DANIEL BERTHELOT. *An. Chim. Phys.*, 23, 1891.

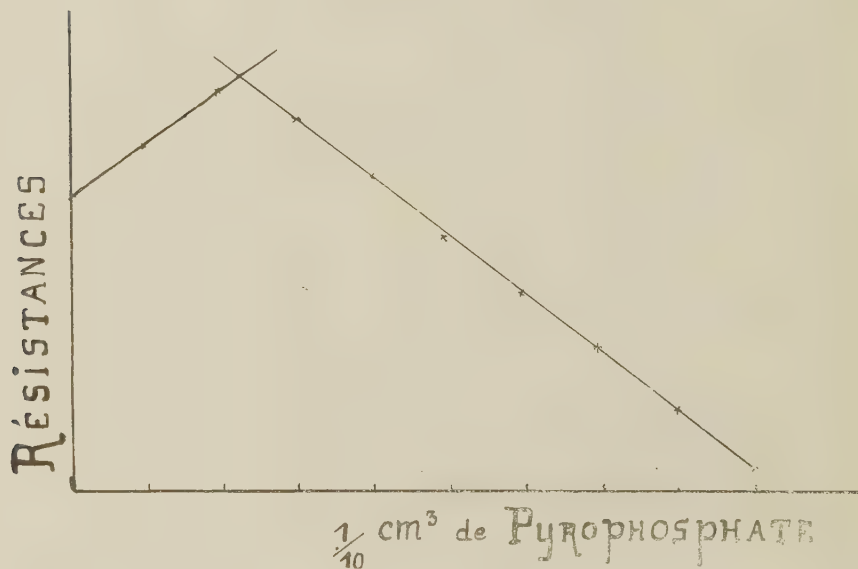
(3) DUTOIT. *Journal de Chimie Physique*, 1910 et *Bulletin Soc. Chim.* Conférence, 12 mars 1910.

un résultat quantitatif. La précision moyenne est $1/40$.

La courbe suivante se rapporte au dosage du chlorure; on voit que le point anguleux possède une abscisse facile à relever. Le pyrophosphate de sodium du commerce cristallise avec dix molécules d'eau; il est hygroscopique. Par suite, une simple pesée ne saurait suffire pour établir une liqueur titrée. Nous avons fait une fusion préalable au carbonate de sodium suivie d'un dosage de l'acide phosphorique formé sous forme de pyrophosphate de magnésium.

Le réactif employé renferme 11 g. 818 de pyrophosphate réel au litre.

Huit sels de cobalti-hexammine ont été préparés et employés pour juger du degré d'exactitude de la méthode.



Ce sont :

Le chlorure préparé par la méthode de Klobb (1).

(1) KLOBB. *Bull. Soc. Chimique* [3], 25, 1030, 1901 et *Thèse*, Nancy, 1888.

Le bromure obtenu en neutralisant l'hydroxyde de la série par l'acide bromhydrique.

Le nitrite obtenu par notre méthode générale exposée au chapitre 1 et étudié au chapitre 2.

Le nitrate provenant de la neutralisation de l'hydroxyde par l'acide nitrique.

Le sulfate préparé de la même manière.

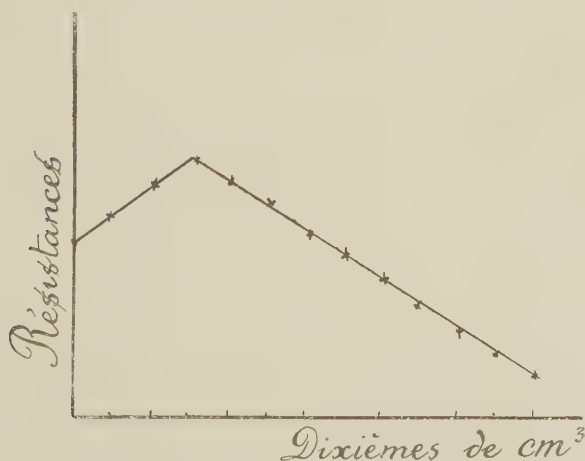
L'iodure dont la méthode d'obtention constitue le chapitre 8.

Le cobaltinitrite obtenu comme nous l'avons dit à partir du nitrite de la série (chapitre 2).

L'acétate décrit par Klobb (*loc. cit.*).

Les plus mauvais résultats sont donnés par le nitrite. Son évolution, au sein de l'eau, ne peut pas donner avec une solution faite depuis quelques heures des résultats quantitatifs.

Plusieurs sels de cobalti-hexammine peuvent se doser simultanément. La forme des courbes reste la même ainsi que la précision. Le point anguleux correspond précisément à la somme des ions hexammine. Ce résultat a été vérifié avec les mélanges : chlorure + bromure — sulfate + chlorure — chlorure + nitrate.



La courbe ci-dessus se rapporte au dosage d'un mélange de 1 cm^3 d'une solution de chlorure contenant $1\text{ g. } 3244$ par litre et 1 cm^3 d'une solution de bromure renfermant $0\text{ g. } 7179$ par litre.

Après addition de chaque dixième de cm^3 , il faut agiter énergiquement et attendre quelques minutes. Le précipité de pyrophosphate étant cristallisé est long à se former.

La précipitation qui vient d'être indiquée se prête à diverses applications :

1° Comme il a été indiqué au chapitre 2, les sels de nitropentammine peuvent fournir les sels d'hexammine par action de l'ammoniaque. Les facteurs dont dépend la transformation ont été mentionnés. L'évaluation de la quantité de sel d'hexammine formé est rapide par cette méthode, car les ions nitropentammine ne sont pas précipités par le pyrophosphate.

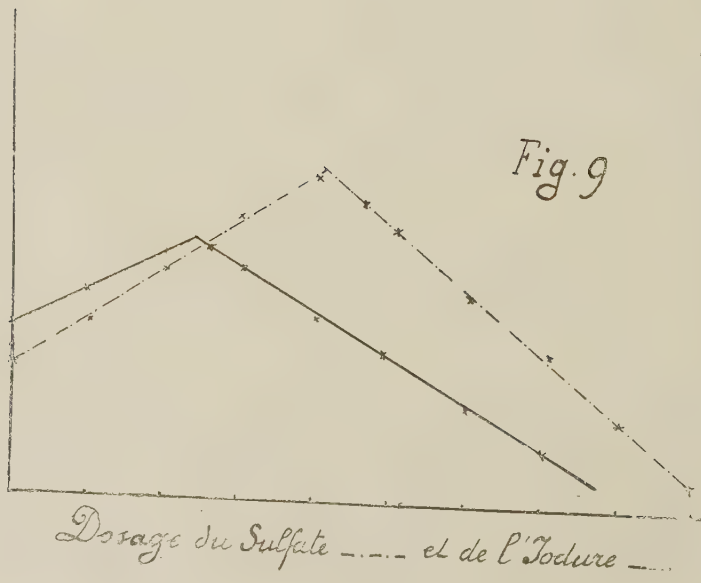
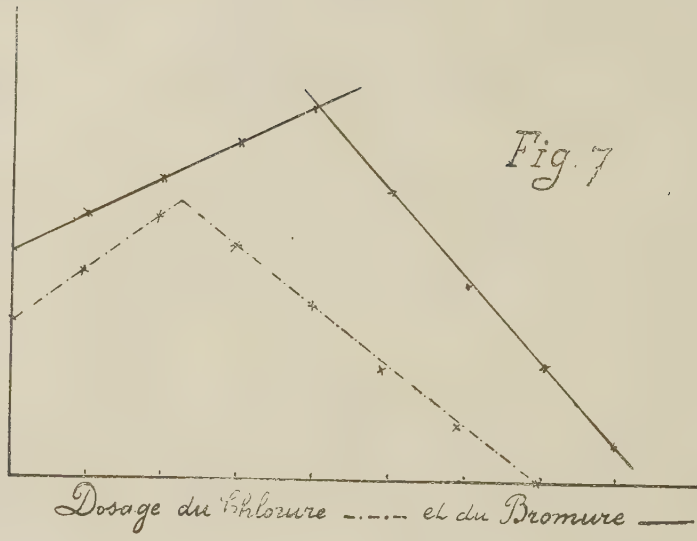
2° Lorsqu'on prépare un sel d'hexammine on le trouve généralement souillé de sel de chloropentammine. De même, le nitrite d'hexammine (chapitre 2) était souillé de nitrite de sodium. Dans des cas semblables les méthodes de conductibilité se révèlent très précieuses pour juger du progrès des fractionnements.

Le résultat des dosages des huit sels d'hexammine, mentionnés précédemment, figure dans le tableau suivant.

Les huit courbes (fig. 7, 8, 9, 10) indiquent la marche des précipitations.

Les essais ont été faits en vue de généraliser cette méthode dans les diverses séries de cobaltamines : précipitation des ions nitropentammine par un ferricyanure, des ions iodopentammine par un bichromate, d'un mélange de sels de cobalt et de nickel par la soude. Les tentatives ont échoué. Les

Formule du sel	R°.	Quantité pesée et dissoute dans 1000 cm ³	Nombres trouvés pour R.	Erreurs relatives
R Cl ³	60,19	0 g. 6732	60,9 (Courbes 5 et 7) 61,2 61,0 61,1 61,1	1/85 1/60 1/60 1/60
R Br ³	40,14	0 g. 7170	40,89 40,82 (Courbe 7)	1/57
R (No ²) ³ Sel nouveau	53,84	0 g. 5501	54,6 (Courbe 8) 52,3 52,5 52,6 52,6 52,7 52,7	1/62 1/33 1/40 1/42 1/40 1/50 1/45
R (No ³) ³	46,4	0 g. 3/36	4,9 (5 mesures — Courbe 8)	1/80
R ² (So ⁴) ³	52,8	0 g. 8/37	52,1 52,2 (Courbe 9)	1/71 1/425 1/83
R I ³	29,70	0 g. 4/20	29,49 (Courbe 9)	1/83 1/100
R (CH ³ CO ²) ³	50,3	0 g. 5436	50,49 8 49,9 (Courbe 10)	1/80
R [Co(No ²) ⁶]	32,46	0 g. 3221	32,21 (Courbe 10)	1/150



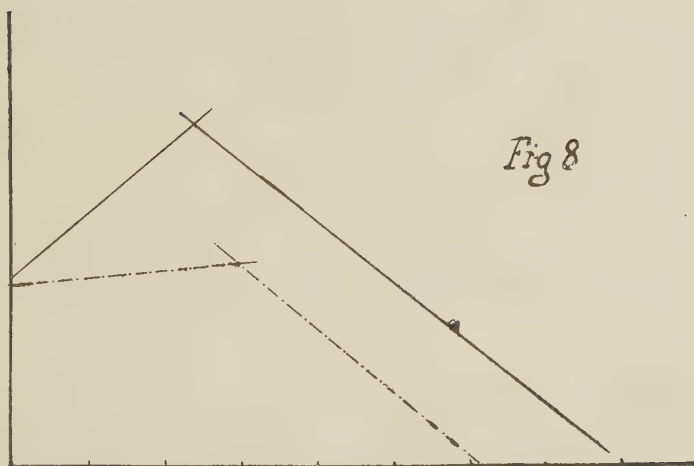


Fig 8

Dosage du Nitrite et du Nitrate —



Fig 10

Dosage du Cobaltinitrite et de l'Acétate —

courbes représentatives sont continues comme celle de la figure 11 qui se rapporte au premier de ces dosages.

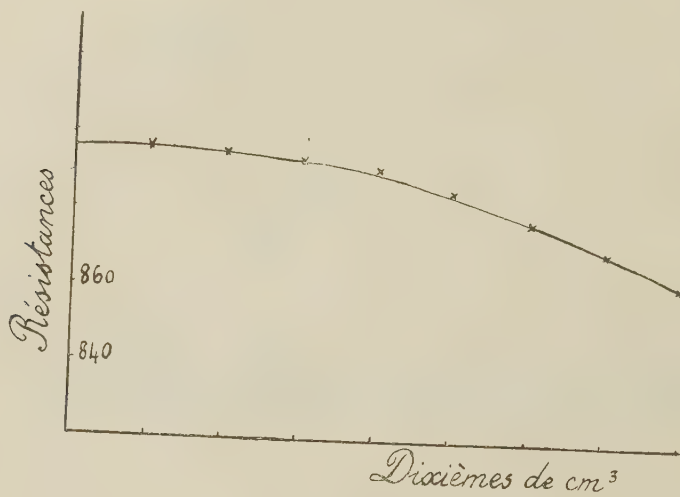


Figure 11

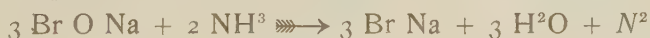
CHAPITRE XII

Dosage de l'ammoniac dissimulé à l'aide d'un hypobromite

Il fut longtemps difficile de doser l'ammoniaque dans les cobaltiammines, les méthodes étant longues ou bien la précision médiocre. Il n'est pas rare de constater des erreurs relatives atteignant parfois 10 %.

Werner a utilisé la méthode de Dumas, Klobb la distillation du complexe en présence d'un alcali. Ces méthodes ont été employées au début de ce travail. Les résultats sont toujours trop faibles. Quelques auteurs ont estimé l'ammoniac par différence, ce qui n'est pas recommandable si le complexe renferme de l'eau ou des groupes *hydroxy* et *acéto*.

L'hypobromite de sodium décompose, à froid, toutes les cobaltiammines, précipite le cobalt sous forme d'oxyde Co^2O^3 , donne un dégagement d'azote provenant de l'ammoniac, suivant l'équation classique :



Il était nécessaire de vérifier l'exactitude de la méthode dans le cas spécial des cobaltiammines.

Cinquante d'entre elles, ne renfermant ni les groupes NO^2 , ni les groupes NO^3 ont donné un dégagement d'azote pur avec une précision dépassant le 1/100.

Divers produits gazeux libérés du complexe ne troublent

pas la mesure, soit qu'ils se dissolvent dans l'eau, soit qu'ils réagissent sur la soude que l'hypobromite contient en excès. Il est nécessaire de s'assurer, cependant, que le gaz dégagé est de l'azote pur.

Si le corps renferme des groupes *nitro* ou *nitrato*, on recueille un excès d'azote, ce qui était à prévoir. Même avec des nitrites purs et le chlorure de di-nitro-tétramine (1), le résultat obtenu ne permet pas une interprétation simple de la réaction. La méthode à l'hypobromite est en défaut, vis-à-vis de tels composés.

La décomposition, à froid, des complexes, n'est pas toujours complète. Il a fallu, quelquefois, opérer à 50°, ce qui complique un peu la méthode. Il est raisonnable d'admettre comme les différents auteurs qui se sont occupés de la question (2), la formation transitoire d'hypobromite d'ammonium, instable. C'est ce qui se passe lorsqu'on veut doser un sel ammoniacal.

L'hypobromite est préparé en traitant un litre d'une solution aqueuse de 100 g. de soude par 25 cm³ de brome.

Au début, nous avons utilisé l'uréomètre classique de Regnard, mais, il se produit des pertes importantes. Dans la nécessité de chauffer et de faire des analyses qualitatives, nous avons employé l'appareil de la figure 12.

Dans la boule A, l'hypobromite est introduit. La boule B.

(1) C'est un complexe robuste, facile à purifier et à préparer.

(2) KNOP. *Centralblatt*, 243, 1860.

CALVERT. *Comptes rendus*, 69, 706, 1869.

ANDERSON. *Chem. News.*, 5, 246, 1862.

KNOP. *Zeits. für anal. Chem.*, 25, 301, 1886.

MELSENS. *L'Institut*, 106, 1852.

DIETRICH. *Zeits. anal. Chem.*, 5, 36, 1866.

RAICH. *Zeits. phys. Chem.*, 2, 124, 1888.

DE KONINCK. *Traité*, Tome 1, 336.

dont le robinet est à large voie, contient la substance à doser. Celle-ci peut être introduite à l'état solide, finement pulvérisée. La boule B est susceptible d'être chauffée. Le tube à dégagement T débouche sur la cuve à mercure où les essais usuels sont effectués.

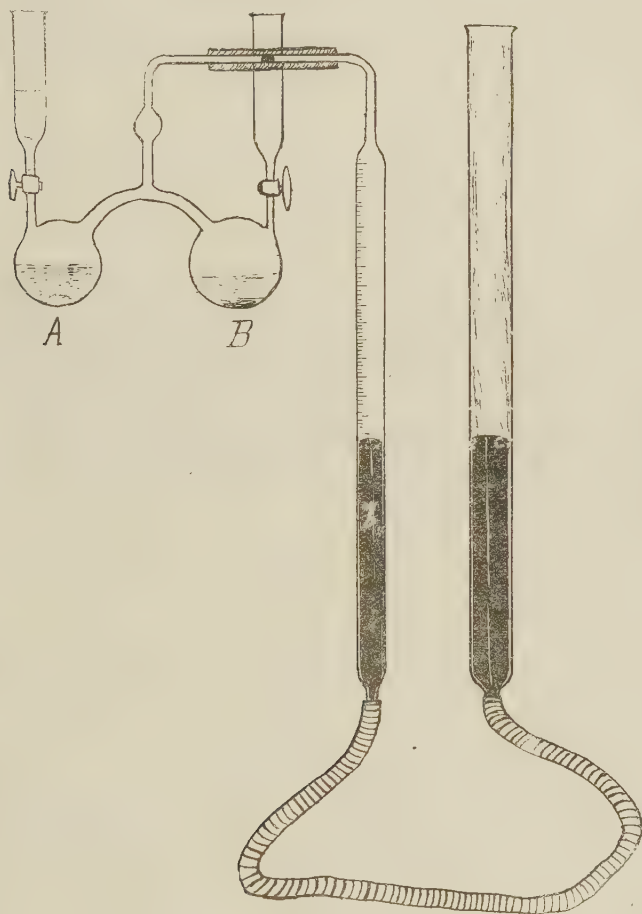


Figure 12

Pour transformer l'appareil précédent en appareil de mesure, il suffit de remplacer le tube débouchant sur la cuve

à mercure, par un tube gradué, muni d'un manomètre usuel, comme l'indique la figure ci-dessus.

En pratique, la lecture se fait à 18° quand tout dégagement gazeux a cessé dans les boules. Dix minutes suffisent, en moyenne. Après avoir repéré le niveau du mercure, on chauffe les boules à 50° et on fait de nouveau la lecture après refroidissement. Dix fois sur cent seulement, on constate l'inégalité des deux volumes. La deuxième lecture convient évidemment pour le calcul.

Pour s'affranchir des corrections de température, de pression et de solubilité (quoique très faible) de l'azote, un poids déterminé de chlorure de cobalti-hexammine bien pur peut être employé à titre de comparaison. Le volume d'azote qu'il donne est repéré très exactement. Par la suite, la méthode a encore été simplifiée par l'emploi du chlorure d'ammonium réputé pur, qu'il est bon de sublimer deux fois. La précision atteinte est suffisante pour établir la formule d'un complexe. Les deux tableaux suivants (1) expriment les résultats des meilleures mesures.

(1) Dans ces tableaux, les noms des corps imprimés en italique sont ceux des substances nouvelles ou des corps préparés par des moyens précédemment indiqués.

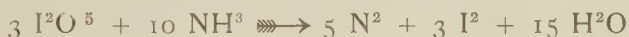
No. des complexes	Formules	NH ₃ calculé	NH ₃ mesuré	Erreur relative
Chlorure de cobalti hexammine.	$\text{Cl}^3 [\text{Co} (\text{NH}_3)_6]$	37,70	37,50	1/150
Bromure de cobalti hexammine.	$\text{Br}^3 [\text{Co} (\text{NH}_3)_6]$	25,43	25,19	1/80
Iodure de cobalti hexammine.	$\text{I}^3 [\text{Co} (\text{NH}_3)_6]$	18,81	18,72	1/180
Pyrophosphate de cobalti hexammine.	$(\text{P}^2\text{O}_7)^3 [\text{Co} (\text{H}^2\text{O}) (\text{NH}_3)^3]^4 + 2 \text{H}^2\text{O}$	26,73	26,54	1/100
Oxalate d'aquo-pentammine.	$(\text{C}^2\text{O}_4)^3 [\text{Co} (\text{H}^2\text{O}) (\text{NH}_3)^5]^2 + 4\text{H}^2\text{O}$	25,75	25,32	1,72/100
Iodure de diaquo-tétrammine.	$\text{I}^3 [\text{Co} (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NH}_3)^4]$	10,88	10,82	0,6/100
Pyrophosphate de diaquo-tétrammine.	$(\text{P}^2\text{O}_7)^3 [\text{Co} (\text{H}^2\text{O})^2 (\text{NH}_3)^4]^4 + 3\text{H}^2\text{O}$	21,22	21,09	1/100
Chlorure de chloro-pentammine.	$\text{Cl}^2 [\text{Co} \text{Cl} (\text{NH}_3)^5]$	23,93	33,79	1/150
Chlorure de trans-di-chloro-tétrammine.	$\text{Cl} [\text{Co} \text{Cl}^2 (\text{NH}_3)^4] + \text{H}^2\text{O}$	29,12	28,90	1/150
Cobalti diammonioxalate de sodium.	$[\text{Co} (\text{C}^2\text{O}_4)^2 (\text{NH}_3)^2] \text{Na}$	11,64	11,56	0,8/100
Iodure de cobalti-di-iodo-tétrammine.	$\text{I} [\text{Co} \text{I}^2 (\text{NH}_3)^4]$	13,39	13,27	1/100
Acétate de cobalti-aquo-pentammine.	$(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^3 [\text{Co} \text{H}^2\text{O} (\text{NH}_3)^5] + 6 \text{H}^2\text{O}$	25,07	24,71	1/80
Acétate de cobalti hexammine.	$(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^3 [\text{Co} (\text{NH}_3)^6] + 3 \text{H}^2\text{O}$	30,18	29,81	1/100
Chlorure de cobalti iodo-pentammine.	$\text{Cl}^2 [\text{Co} \text{I} (\text{NH}_3)^5]$	24,85	24,57	1,12/100

Noms des complexes	Formules	NH ₃ calculé	NH ₃ mesuré	Erreur relative
<i>Cobalti tri-boro-triammine.</i>	$[Co (Bo^3)^3 (NH^3)^3]$	18,00	17,82	1/90
Chlorure de chloro aquo-tétramine.	$Cl^2 [Co Cl H^2O, (NH^3)^4]$	27,03	26,75	1/70
Sulfate d'iodo-pentammine.	$(SO^4) [Co I (NH^3)^5]$	23,16	22,99	1/100
Acétate d'iodo-pentammine.	$(CH^3 CO^2) [Co I (NH^3)^5]$	21,85	21,63	1/100
Hydrate d'aquo-pentammine.	$(H^2O)^3 [Co H^2O (NH^3)^5]$	39,35	39,02	1/100
<i>Bromure de di-bromo-tétramine.</i>	$Br [Co Br^2 (NH^3)^4]$	18,53	18,39	1/90
Chlorure de di-chloro-aquo-triammine.	$Cl [Co Cl^2 H^2O (NH^3)^3]$	21,75	21,54	1/100
Chlorure de tri-aquo-triammine.	$Cl^3 [Co (H^2O)^3 (NH^3)^3]$	18,85	18,65	1/90
Chlorure de di-iodo-tétramine.	$Cl [Co I^2 (NH^3)^4]$	16,32	16,54	1/80
Bromure de di-iodo-tétramine.	$Br [Co I^2 (NH^3)^4]$	14,75	14,61	1/140
Acétate de di-iodo-tétramine.	$(CH^3 CO^2) [Co I^2 (NH^3)^4]$	15,45	15,22	1/75
Sulfate de di-iodo-tétramine.	$SO^4 [Co I^2 (NH^3)^4]$	15,85	15,71	1/100
Sulfate d'hexammine.	$(SO^4)^3 [Co (NH^3)^6]$	33,44	33,20	1/150
Iodure d'aquo-pentammine.	$I^3 [Co (H^2O) (NH^3)^5]$	15,65	15,52	1/150

CHAPITRE XIII

Dosage de l'ammoniac à l'aide d'anhydride iodique

Ditte a montré (1) que l'anhydride iodique oxyde le gaz ammoniac à partir de 35°. L'équation de la réaction est la suivante :



Cette réaction pouvait-elle servir à doser l'ammoniac dans les complexes, soit que l'on recueille l'azote dégagé, soit que l'on dose l'iode formé à l'aide du thiosulfate titré ?

L'anhydride iodique a été préparé suivant la méthode de M. Marcel Guichard (2) : l'iode est oxydé par l'anhydride azotique et l'acide iodique formé est déshydraté à 220°.

Dans une première série d'essais qui ont porté sur le chlorure d'ammonium, l'urée et le chlorure de cobalti-hexammine, l'azote a été dosé avec une précision du 1/80.

La substance est portée à l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse dans un petit ballon de verre. L'ammoniac dégagé se dessèche dans un tube à potasse et un tube à sodium, passe dans un tube fin dans lequel l'anhydride iodi-

(1) A. DITTE. *Thèse*, Paris, 1870.

(2) M. GUICHARD. *Bull. Soc. Chim.* [5], 725, 1909.

que est tassé. Ce dernier tube plonge dans l'eau chaude et l'azote est recueilli sur la cuve à mercure. L'ammoniac est oxydé quantitativement par un simple passage sur l'anhydride iodique et dans cet appareil simple.

CHAPITRE XIV

Electrotitrages différentiels

Emploi du courant alternatif. — Au début des recherches relatives au dosage en bloc des ions complexes, la méthode classique des conductibilités a été employée. Dans les cas les plus favorables, on obtient sur le graphique deux droites de pente nettement différente. Pour atteindre ce résultat, il est nécessaire de faire un nombre d'essais, par tâtonnement, assez considérable.

Ces essais sont évités avec le secours d'un montage différentiel simple et sensible, lequel permet d'obtenir immédiatement deux droites, si l'on suit la variation de la résistance après chaque addition de réactif.

Sur la figure 13, les deux vases V et V', aussi identiques

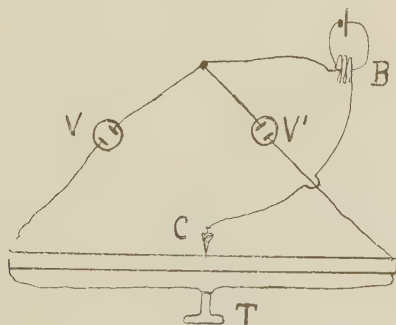


Figure 13

que possible contiennent préalablement le même volume de solution. Il en résulte que le téléphone T se tait lorsque le curseur est sensiblement au milieu de la règle. Le réactif est ajouté à l'aide d'une burette au $1/100 \text{ cm}^3$ dans le vase V seulement. B est la bobine de Rummkhorf à interruptions fréquentes qui produit le courant et le son.

La température influe de la même façon sur les deux vases qui peuvent d'ailleurs être placés côte à côte dans un thermostat de petites dimensions.

On peut attendre la précision du $1/150$ dans le cas des dosages de base forte par un acide fort ou dans celui de précipitations d'ions hexammine par le pyrophosphate.

Emploi du courant continu. — Parmi les nombreuses applications de la méthode du pont de Wheatstone, on peut citer la suivante, qui a permis de doser l'hydroxyde de cobalt-hexammine à l'aide d'acide sulfurique titré, puis les différents sels solubles d'hexammine, en utilisant le pyrophosphate de sodium comme réactif.

Un galvanomètre Deprez-d'Arsonval, shunté par une résistance variable, occupe l'une des diagonales du pont. Celui-ci renferme les solutions identiques V et V' sur deux de ses branches (fig. 14). La règle à curseur, munie du fil calibré

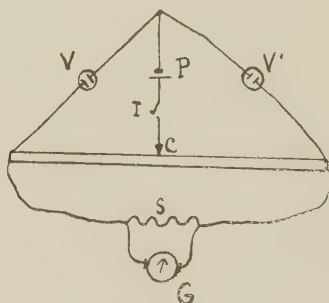


Figure 14

occupe les deux autres branches. Deux piles quasi-identiques, montées en opposition, occupent l'autre diagonale avec un interrupteur à ressort I, permettant de faire passer le courant pendant un temps très court. L'électrolyse n'entre donc pas en jeu.

A l'aide du curseur C, on règle d'abord le galvanomètre de façon que le spot soit au milieu de l'échelle, puis, le réactif titré est versé par dixième de cm^3 . Le sens de déviation du spot et son élongation maximum sont repérés après chaque addition. Le shunt est réglé pour que la variation brusque de l'élongation de ce spot soit la plus nette possible au moment où la réaction s'achève. Sur un graphique, les amplitudes sont portées en fonction des volumes de réactif ajouté. Les courbes obtenues jusqu'ici comprennent deux droites se coupant sous un angle vif.

Conclusions

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi : Quelques séries de Werner ont été préparées par des procédés faciles, employant comme point de départ le carbonate de cobalt.

Une méthode générale de préparation des nitrites a été exposée. Elle consiste à traiter l'acétate correspondant au nitrite que l'on désire obtenir, par un nitrite alcalin, au sein d'un milieu convenable. Le procédé a réussi surtout dans la chimie des complexes cobaltiques, mais les principaux nitrites simples ont pu être retrouvés. Ceux de cobalt et de nickel, inconnus jusqu'ici, ont été décrits. Ils sont très instables et s'hydrolysent avec la plus grande facilité.

Quelques nitrites complexes ont retenu notre attention, en raison de leurs propriétés et des corps intéressants qui en dérivent. Ainsi, le nitrite d'hexammine peut donner naissance au cobaltinitrite de la série. Le fait a été mis en lumière par l'analyse et par des méthodes de conductibilité.

Le nitrite d'aquopentammine, encore plus labile, donne sous l'action du temps, de l'eau ou du vide, le nitrite de nitropentammine, passant ainsi en quelques jours du rose au jaune. Ce fait n'est pas isolé ; il a été mis en lumière en divers endroits du présent travail, notamment au moment de préparer le nitrite purpuréocobaltique.

Le nitrite de nitropentammine a été obtenu, non seulement par la méthode à l'acétate, mais par des procédés cons-

tituant des réactions de passage entre les séries de cobaltiammines.

Le plus intéressant des nitrites obtenus est celui de *cis* di-nitro-tétrammine. Il s'obtient directement à partir de l'acétate de cobalt, peut fournir les sels de sa série par action de masse avec les acides correspondants. Ces sels ne sont pas mélangés avec leurs isomères *trans*, ce qui constitue un avantage considérable.

Au cours de la préparation de ce nitrite, un sous-produit intéressant a été mis en évidence : la trinitrotriammine, non électrolyte bien connu. Enfin, une méthode générale pour préparer les sels *cis* a été indiquée. Elle consiste à traiter, sous certaines conditions de température, le nitrite *cis* di nitro-tétrammine par les acides concentrés. Le chlorure violéo de Werner, dont l'importance théorique fut si considérable a été retrouvé de cette façon, avec un excellent rendement.

L'étude des complexes iodés a été continuée et a fourni des résultats intéressants. Ainsi, les séries *cis* et *trans* di-iodo-tétrammine ont été mises en évidence. L'examen de l'iodure d'iodopentammine a été poursuivi. En particulier, son action sur les acides, complexe à première vue, engendre facilement les sels de *trans* di-iodo-tétrammine.

Une méthode simple utilisant le bioxyde de plomb comme oxydant a permis d'obtenir avec un rendement théorique l'iodure de cobalti-hexammine. L'iodure diroséo s'obtient aisément à l'aide de l'iodure de cobalt. Intéressant par ses réactions il a, en outre, permis de constater que les ferrocyanures sont des réactifs de l'ion diroséotétrammine.

Dans le domaine de la chimie analytique, un progrès important a pu être réalisé. L'ammoniac d'une cobaltiammine a

été dosé en un quart d'heure par l'extension de la méthode à l'hypobromite qui donne la précision du 1/100.

Enfin, les sels d'hexamine se titrent avec exactitude par des méthodes de conductibilité et celles-ci se sont révélées utiles dans maintes circonstances, comme l'analyse qualitative rapide d'un mélange ou le contrôle du progrès des fractionnements.

Composés nouveaux préparés et décrits dans ce travail

Nitrite de cobalt $(\text{NO}^2)^2 \text{Co}$.

Nitrite de nickel $(\text{NO}^2)^2 \text{Ni}$.

Nitrite d'hexammine $(\text{NO}^2)^3 [\text{Co} (\text{NH}^3)^6]$.

Nitrite d'aquo-pentammine $(\text{NO}^2)^3 [\text{Co}, \overset{\text{H}^2\text{O}}{(\text{NH}^3)^5}]$.

Nitrites de cis et trans di-nitro-tétrammine $\text{NO}^2 [\text{Co} \overset{(\text{NO}^2)^2}{(\text{NH}^3)^4}]$.

Acétate de nitropentammine $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 [\text{Co} \text{NO}^2 (\text{NH}^3)^5]$.

Acétate d'aquo-pentammine $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^3 [\text{Co} \text{H}^2\text{O} (\text{NH}^3)^5] + 6 \text{H}^2\text{O}$.

Acétate de chloro-pentammine $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 [\text{Co} \text{Cl} (\text{NH}^3)^5]$.

Acétate de di-nitro-tétrammine $\text{CH}^3 \text{CO}^2 [\text{Co} (\text{NO}^2)^2 (\text{NH}^3)^4]$.

Iodures de cis et trans di-iodo-tétrammine
et sels de cete série $\text{I} [\text{Co} \overset{\text{I}^2}{(\text{NH}^3)^4}]$.

Iodure d'iodo-nitro-tétrammine $\text{I} [\text{Co} \overset{\text{I}}{(\text{NH}^3)^4} \text{NO}^2]$.

Iodure de di-aquo-tétrammine $\text{I}^3 [\text{Co} (\text{H}^2\text{O})^2 (\text{NH}^3)^4]$.

Sulfate d'iodo-pentammine $\text{SO}^4 [\text{Co} \text{I} (\text{NH}^3)^5]$.

Acétate d'iodo-pentammine $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 [\text{Co} \text{I} (\text{NH}^3)^5]$.

Composés déjà connus préparés par de nouveaux procédés

Nitrite de zinc $\text{Zn} (\text{NO}^2)^2$.

Nitrite manganéux $\text{Mn} (\text{NO}^2)^2$.

Nitrite de cuivre $\text{Cu} (\text{NO}^2)^2$.

Nitrite de cadmium $\text{Cd} (\text{NO}^2)^2$.

Nitrite de plomb $\text{Pb} (\text{NO}^2)^2$.

Chlorure de chloropentammine $\text{Cl}^2 [\text{Co Cl} (\text{NH}^3)^5]$.

Nitrite de nitropentammine $(\text{NO}^2)^2 [\text{Co NO}^2 (\text{NH}^3)^5]$.

Cobaltinitrite de cobaltihexammine $[\text{Co} (\text{NO}^2)^6] [\text{Co} (\text{NH}^3)^6]$.

Iodure d'iodopentammine $\text{I}^2 [\text{Co I} (\text{NH}^3)^5]$.

Iodure de cobalti-trinitro-triammine $[\text{Co} (\text{NO}^2)^3 (\text{NH}^3)^3]$.

Sels de la série *cis* di-nitro-tétrammine $\text{R} [\text{Co} (\text{NO}^2)^2 (\text{NH}^3)^4]$.

Chlorures de dichloro-tétrammine *cis* et *trans* $\text{Cl} [\text{Co Cl}^2 (\text{NH}^3)^4]$.

Iodure d'hexammine $\text{I}^3 [\text{Co} (\text{NH}^3)^6]$.

Chlorure de chloro-nitro-tétrammine $\text{Cl} [\text{Co Cl NO}^2 (\text{NH}^3)^4]$.

Nitrate de nitrato-pentammine $(\text{NO}^3)^2 [\text{Co} (\text{NO}^3) (\text{NH}^3)^5]$.

Iodure de nitropentammine $\text{I}^2 [\text{Co NO}^2 (\text{NH}^3)^5]$.

Hydroxyde d'aquopentammine $(\text{H}^2\text{O})^3 [\text{Co H}^2\text{O} (\text{NH}^3)^5]$.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

<i>Chapitre I.</i> — Préparation générale des nitrites	9
<i>Chapitre II.</i> — Sur le nitrite de Cobalti-hexammine ..	20
<i>Chapitre III.</i> — Sur le nitrite de Cobalti-aquo-pentammine	27
<i>Chapitre IV.</i> — Sur le nitrite de Cobalti-nitro-pentammine	30
<i>Chapitre V.</i> — Préparations du nitrite de <i>cis</i> dinitro-tétrammine et de quelques corps qui en dérivent	35
<i>Chapitre VI.</i> — Sur le nitrite de <i>trans</i> dinitro-tétrammine	41

DEUXIEME PARTIE

<i>Chapitre VII.</i> — Les complexes iodés	44
<i>Chapitre VIII.</i> — Méthode simple de préparation de l'iodure d'hexammine	48
<i>Chapitre IX.</i> — Sur les iodopentammines	50
<i>Chapitre X.</i> — Sur une nouvelle série de cobaltiammines. — Les Trans di iodo tétrammines ..	56

TROISIEME PARTIE

<i>Chapitre XI.</i> — Méthodes de dosage	59
<i>Chapitre XII.</i> — Dosage de l'ammoniac dissimulé à l'aide d'un hypobromite	67
<i>Chapitre XIII.</i> — Dosage de l'ammoniac à l'aide d'anhidride iodique	73
<i>Chapitre XIV.</i> — Electrotitrages différentiels	75
CONCLUSIONS	78

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Biréfringence Accidentelle

Vu et approuvé :

Paris, le 22 Décembre 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

PAUL LAPIE.

